

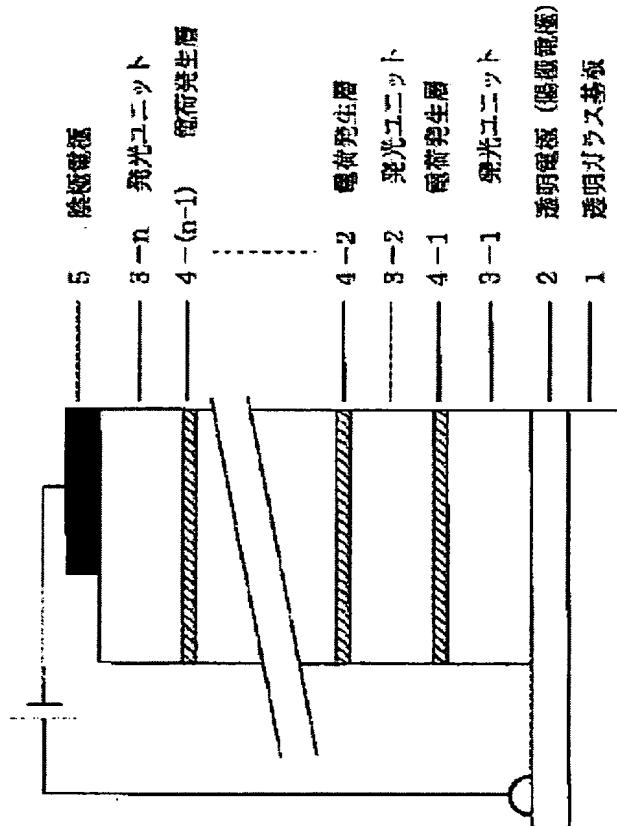
**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP2003272860  
**Publication date:** 2003-09-26  
**Inventor:** KIDO JUNJI; HAYASHI TAKESHI  
**Applicant:** KIDO JUNJI; INTERNAT MFG & ENGINEERING SER  
**Classification:**  
- international: C07C211/58; C07C211/61; C09K11/06; H01L51/50; H01L51/52;  
C07C211/00; C09K11/06; H01L51/50; (IPC1-7): H05B33/14; H05B33/10;  
H05B33/22; H05B33/24  
- european: C07C211/58; C07C211/61; C09K11/06; H01L51/50E8  
**Application number:** JP20030070135 20030314  
**Priority number(s):** JP20030070135 20030314; JP20020086599 20020326

**Also published as:**
 EP1351558 (A1)  
 US2003189401 (A)
**Report a data error ↗****Abstract of JP2003272860**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element with high brightness and long life.  
**SOLUTION:** The organic electroluminescent element comprises a transparent positive electrode 2, a negative electrode 5 facing each other, and a plurality of light emitting units 3-1, 3-2...3-n. Respective light emitting units are separated by electron generating layers 4-1, 4-2,...4-n composed of at least one layer. The electron generating layers are made to function as electric insulation layers having specific resistivity of  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , preferably  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-272860

(P 2 0 0 3 - 2 7 2 8 6 0 A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51)Int.CI.<sup>7</sup>

H05B 33/14  
33/10  
33/22  
33/24

識別記号

F I  
H05B 33/14  
33/10  
33/22  
33/24

テーマコード (参考)  
A 3K007  
B  
D

審査請求 有 請求項の数36 ○ L 公開請求 (全30頁)

(21)出願番号 特願2003-70135(P 2003-70135)

(22)出願日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(31)優先権主張番号 特願2002-86599(P 2002-86599)

(32)優先日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 501231510

城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺3-12-16

(71)出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72)発明者 城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺3-12-16

(74)代理人 100083286

弁理士 三浦 邦夫 (外1名)

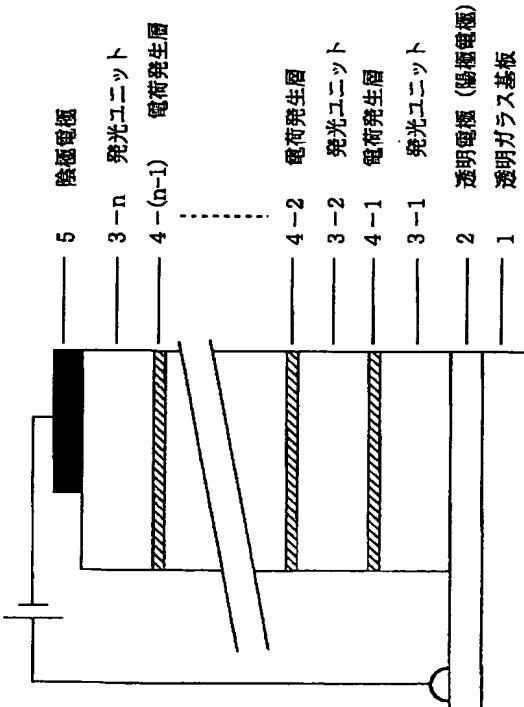
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセント素子

(57)【要約】

【課題】 高輝度発光で長寿命の有機エレクトロルミネッセント素子を提供する。

【解決手段】 対向する透明陽極電極2と陰極電極5の間に複数個の発光ユニット3-1、3-2、...、3-nを有し、各発光ユニットがそれぞれ少なくとも一層からなる電荷発生層4-1、4-2、...、4-(n-1)によって仕切られており、かつ、該電荷発生層が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気的絶縁層としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有する有機エレクトロルミネッセント素子において、各発光ユニットが少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、かつ、該電荷発生層が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気的絶縁層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、該電荷発生層が $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気的絶縁層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層が異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、該2種類の物質間で酸化還元反応によるラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成しており、該電荷移動錯体中のラジカルカチオン状態とラジカルアニオン状態が、電圧印加時にそれぞれ陰極方向と陽極方向へ移動することにより、前記電荷発生層の陰極側に接する発光ユニットへホールを注入し、電荷発生層の陽極側に接する発光ユニットへ電子を注入する有機エレクトロルミネッセント素子。

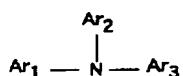
【請求項4】 請求項1乃至3記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層が

(a) イオン化ポテンシャルが $5.7 \text{ eV}$ より小さく、ホール輸送性すなわち電子供与性を有する有機化合物と、

(b) (a) の有機化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成しうる無機物質又は有機物質と、からなる積層体又は混合層からなり、前記(a)成分と(b)成分との間で酸化還元反応による電荷移動錯体が形成している有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、(a)成分がアリールアミン化合物であり、一般式(I)：

【化1】



(式中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 及び $\text{Ar}_3$ は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表す。)で示されるアリールアミン化合物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項5記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(a)成分である有機化合物が、ガラス転移点が $90^\circ\text{C}$ 以上であるアリールアミン化合物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】 請求項6記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の有機物質がテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン( $4\text{F}-\text{TCNQ}$ )である有機エレクトロルミネッセント素子。

セント素子において、電荷発生層を構成する(a)成分であるアリールアミン化合物が $\alpha-\text{NPD}$ 、 $\text{TNAT}$ 、 $\text{Spiro-TAD}$ 又は $\text{Spiro-NPB}$ である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の無機物質が金属酸化物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の無機物質が金属ハログエン化物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項10】 請求項8記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、金属酸化物が $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)又は $\text{Re}_2\text{O}_7$ (7酸化レニウム)である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項11】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、無機物質が抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法又はレーザービーム蒸着法によって成膜されている有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項12】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、無機物質がスパッタ法によって成膜されており、該スパッタ法に使用されるスパッタ装置は、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けるとともに、磁界発生手段により各ターゲットの周辺部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項13】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の有機物質が少なくとも1個のフッ素を置換基として有し、電子注入性すなわち電子受容性を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項14】 請求項4記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の有機物質が少なくとも1個のシアノ基を置換基として有し、電子注入性すなわち電子受容性を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項15】 請求項13または14記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電荷発生層を構成する(b)成分の有機物質がテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン( $4\text{F}-\text{TCNQ}$ )である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項16】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、電荷発生層の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項17】 請求項16記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電子供与性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された1種以上の金属からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項18】 請求項17記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、電子注入層中の電子供与性ドーパント金属のモル比率が、有機化合物に対して0.1～1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項19】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、電荷発生層の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が5nm以下の層を有し、該5nm以下の層を構成する金属が、隣接する電子輸送層中の電子輸送性有機物中に拡散して該電子輸送性有機物と反応して、有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を形成している有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項20】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、該電荷発生層の陽極側に接する層として、

(1) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層と、

(2) 上記(1)に記載される有機金属錯体中に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を(1)の有機金属錯体含有層上に蒸着して、その場還元反応により生成する反応生成層と、から構成される有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項21】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、該電荷発生層の陽極側に接する層として、

(1) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む無機化合物を含んでなる無機化合物含有層と、

(2) 上記(1)に記載される無機化合物に含まれる金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を

(1)の無機化合物含有層上に蒸着して、その場還元反応により生成する反応生成層と、から構成される有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項22】 請求項20乃至請求項21記載の有機エレクトロルミネッセント素子において(2)で使用される熱還元性金属が、アルミニウム、ジルコニウム、シリコン、チタン及びタンクスチタンから選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項23】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、該電荷発生層の陽極側に接する層として、(蒸着順に)

(1) 有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層と、

(2) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は希土類金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属を、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む有機金属錯体化合物を含んでなる有機金属錯体含有層上に蒸着して、その場還元反応により生成する反応生成層と、が重ねて用いられている構成を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項24】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、該電荷発生層の陽極側に接する層として、(蒸着順に)

(1) 有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層と、

(2) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は希土類金属イオンを真空中で金属に還元しうる熱還元性金属をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含む無機化合物を含んでなる無機化合物含有層上に蒸着して、その場還元反応により生成する反応生成層と、が重ねて用いられている構成を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項25】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、電荷発生層の陰極側に接する層として、有機化合物と、該有機化合物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物とを混合してなるホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項26】 請求項25記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、ホール注入層中の有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物のモル比率が、有機化合物に対して0.01～1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項27】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、発光ユニットが、電荷発生層の陰極側に接する層として、電子受容性化合物からなる膜厚30nm以下のホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項28】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、複数の発光ユニットが互いに異なる発光スペクトルを有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項29】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、各発光ユニットからの発光の重ね合わせによって発光色が白色である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項30】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、複数の発光ユニットのうち少なくとも一つの発光ユニットが熒光発光材料を含

む発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項31】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、該複数の発光ユニット中の発光位置から光反射金属電極までの光学膜厚が全て略1/4波長の奇数倍である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項32】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、被蒸着基板をその下面の蒸着エリアを解放した状態でその平面方向に搬送し、この蒸着基板内に、被蒸着基板の搬送平面の下方に位置させて、該被蒸着基板の搬送方向と直交する方向の蒸着エリアをカバーする蒸着幅を有する蒸着材料収納容器を配置し、この蒸着材料収納容器を加熱し、該容器内部の蒸着材料を気化又は昇華させて蒸着することにより、基板上に成膜される全ての層を被蒸着基板に付着させて成膜されている有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項33】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、陰極と陽極に挟まれた発光ユニットと電荷発生層の総合計膜厚が1000nm(1μm)を超える有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項34】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、駆動電圧が25Vよりも大きい有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項35】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、素子内の光発生位置から見て陽極電極方向、もしくは陰極電極方向のどちらか一方向のみに光が通過でき、その逆方向に進行する光は光吸収手段によって吸収され、結果として、光干渉効果が消失して、該複数の発光ユニット中の発光位置から光反射金属電極までの光学膜厚の調整が実質的に不要である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項36】 請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセント素子において、素子内の光発生位置から見て陽極電極方向、もしくは陰極電極方向のどちらか一方向に進行する光が光乱反射手段によって乱反射され、光干渉効果が消失して、該複数の発光ユニット中の発光位置から光反射金属電極までの光学膜厚の調整が実質的に不要である有機エレクトロルミネッセント素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、「有機EL素子」又は単に「素子」と略記することがある。）に関する。

##### 【0002】

【従来技術及びその問題点】 対向する陽極電極と陰極電極との間に、有機化合物からなる発光層を有する有機EL素子は、近年、低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは、素子の高

効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、ホールと電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも該陰極と陽極に挟まれた有機層の層厚を2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（App. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。そして、Tangらの特許（特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開平2-15595号公報、米国特許第4,539,507号明細書、同第4,769,292号明細書、同第4,885,211号明細書）のなかでの記載によれば、アノードとカソードに挟まれた有機層全体の膜厚を1μm以下とすることで、より低い印加電圧によって発光出来るデバイスを提供出来るとしており、好ましくは該膜厚を1000Å～5000Åの範囲とすれば25V以下の印加電圧で発光を得るに有用な電場(V/cm)を得られる、としている。

【0003】 Tangらが、有機層の膜厚を薄くして駆動電圧を低減することに注力した理由は、前記論文中にも記載されている様に1960年代にHelfrichらがアントラゼン単結晶からの界電界発光（EL）を得た際に、外部量子効率が約5%の高い値を有していたにも拘わらず、駆動電圧に100V単位の高い電圧を要したため、結果として低い対電力変換効率(W/W)しか得られないと言う問題を克服するためであるとしている。そして、彼らが請求する有機EL素子の構造とは、順にアノード、ホール注入（輸送）層、（電子輸送性を有する）発光層、カソードという様に積層される多層構造であり、EL量子効率は少なくとも $5 \times 10^{-4}$ (0.05%)を与えるものであるとしている。特開昭59-194393号公報には、EL量子効率とは、「単純に外部回路で測定される電子（数）/秒に対する、光子（数）/秒の比に等しい。」と記載されている。現時点において（一重項励起状態からの発光を利用する）蛍光発光物質を使用したときに、Tangらの提案した薄膜構造のELデバイスでも該量子効率は5%を超えるものが既に報告されており、さらに（三重項励起状態からの発光を利用する）燐光発光物質を使用した時には該量子効率は40 20%に近づきつつある。該量子効率は実際にデバイスの外に放出された光子数から計算されたもの（外部量子効率と呼ばれている）であるが、デバイス内部で発生した光子数はそれより遙かに多く、内部量子効率と呼ばれるその効率は外部量子効率の約5倍近いと予言されている。従って、現時点でも燐光発光物質を使用した時には、該内部量子効率は既に100%に到達しつつあり、有機EL素子にとって残された課題は素子寿命等に関わる信頼性の向上のみ、となつた感がある。この様に、Tangらの特許、論文の発表が全世界の有機ELデバイスの研究に拍車をかけ、彼らの提示した構造を基本とし

て幾多の改良がなされ、現在では車載用もしくは携帯電話の表示装置等の用途に既に商品化され始めた、という状況になっている。

【0004】しかしながら、この様な従来の有機EL素子は、素子寿命の観点では、表示ディスプレイ用途で必要とされる $10\text{ cd}/\text{m}^2$  単位程度の輝度でようやく1万時間を超える半減寿命が達成されるに至ったにすぎず、照明用途等で必要とされる $100\text{ cd}/\text{m}^2 \sim 1000\text{ cd}/\text{m}^2$  程度の輝度で実用上必要な素子寿命

(1万時間以上)を得ることは、現段階では依然として難しいとされ、実際にそのような高輝度、長寿命の有機EL素子は未だ実現していない。前述のように、有機ELデバイスが注目を集めたのは、薄膜形成可能な材料を見出して、実際に10V以下の低電圧で駆動出来たことによるが、一方で、照明用途等に必要とされるような高輝度発光を得るためにには、数 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$  から数 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$  に達する高電流密度を要するという欠点も存在する。因みに、現在、最も実績のある緑色発光デバイスで、該電流密度でまかなえる輝度は数千から数万 $\text{cd}/\text{m}^2$  程度である。電荷注入型デバイスの宿命とも言えるこの性質が、有機ELデバイスにおいて、同じく電荷注入型デバイスであり、無機化合物半導体を使用する無機LEDと比較して、比較的大きな課題をデバイス寿命に提起することは容易に想像出来る。真空蒸着法によって形成される低分子有機物膜中を流れる電流の素性(本質)は、該分子間を移動する電子、ホールのホッピング伝導であるが、化学的見地から該分子の挙動を観察すれば、電子輸送性分子やホール輸送性分子が、(平時の)電気的中性分子からラジカルアニオン状態やラジカルカチオン状態へと移行する過程を繰り返している、すなわち(ルイスの定義による)酸化還元反応を繰り返していることを意味する。有機ELデバイスが高輝度発光時において高電流密度を要すると言う性質は、該反応の繰り返し頻度が高いことと同義であり、当然、有機分子の劣化速度は該酸化還元反応の繰り返し頻度、つまり電流密度に比例する。

【0005】この様な問題に対して、特開平11-329748号公報(対応米国特許6,107,734号明細書)には、複数の有機発光層が中間導電層を介して電気的に直列に接続されていることを特徴とする有機EL素子が提案されている。この公報には「中間導電層としては、層内を略等電位に保つとともに、一方の主表面より正孔を、他方の主表面より電子を注入できるものなら各種用いることが出来る。」と記載されている。しかしながら、単純マトリクスディスプレイの各画素の発光は陰極と陽極間に電圧が印加されたとき両電極の交差する領域に挟まれた発光層のみが発光することにより、動画表示が可能となるのであるが、例えば、略等電位面である、該中間導電層が有機膜の成膜エリアと同一で略全面に亘って成膜されている場合には(すなわち、該中間導

電層が該交差領域以外にも存在していると)、所望の発光領域であるはずの該交差領域以外が発光することになる。具体的には、陰極と中間導電層が交差する領域、陽極と中間導電層が交差する領域、もしくは(中間導電層が複数存在する場合は)中間導電層と中間導電層が交差する領域は、全て発光の可能性がある。従って、この公報(特開平11-329748号公報)には「中間導電層は隣接する画素の中間導電層から分離されているだけでなく、電源からも分離されている。」と記載されており、単純マトリクス構造を有する各画素中に存在する中間導電層を互いに分離させるために、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 超の膜厚を有してかつ急峻な段差形状を有する層間絶縁膜を各画素間に予め作製し配置しておけば、有機物蒸着用シャドーマスクを装着したまま中間導電層を成膜しても該形状の層間絶縁膜の存在によって中間導電層は自然に分断される、というアイデアが記載されている。ところが、この場合には、陰極の膜厚が通常の有機EL素子のように $0.1\text{ }\mu\text{m} (100\text{ nm})$  程度であると、分断されてしまうはずの陰極までもが、該層間絶縁膜によって分断されてしまうので、厚膜( $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上)にしても結晶化による問題(一般にヒロックと呼ばれる問題)を起こしにくいIn(インジウム)を陰極材料に用いることで陰極ラインの電気的分断を防止している。この場合、一般に配線材料に用いられ、かつ安価なAlの様な金属を用いることが出来ないばかりか、「 $1\text{ }\mu\text{m}$ 超の膜厚を有してかつ急峻な段差形状を有する層間絶縁膜」を安定に形成しなければならない必要性があり、やはりスループットの低下は避けられない。

【0.006】また、本発明者らは、特願2001-22305847号明細書において、従来の有機EL素子を構成する発光ユニット(従来の有機EL素子を構成する要素のうち、陰極と陽極を除いた構成要素)が2個以上の複数個存在して、かつ該発光ユニットが等電位面として機能する透明な層によって仕切られていることを特徴とする有機EL素子を提案した。ここで、等電位面とは、電圧印加時に層内で厚さ方向にも、面方向にも電位差が実質的でない層を意味する。別言すれば、該等電位面が導電性物質、具体的には比抵抗が $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である物質からなることを暗黙のうちに要請していた。しかしながら、前記特開平11-329748号公報と同様に、この様な導電率の高い(比抵抗の低い)物質を使用して複数の発光ユニットを仕切った場合、面方向(基板に平行な方向)への導電性によって発光エリアを思い通りに規定することが難しい場合がある。実際に、図38(b)に示すように、陰極55と陽極52とともに2mm幅のストライプ形状で、互いに直交交差するように作製し、発光エリアを交差領域の2mm角正方形(□)になるよう意図しても、等電位面54が所望の2mm角正方形(□)のエリア以外に存在していると

(広がっていると)意図しない発光エリアも光ってしまう

う。この素子の発光状況を示す写真を図38(a)に示す。この様な問題を回避するためには、本発明者らが特願2001-225847号明細書の実施例において行ったように、該等電位面の成膜を所望の発光エリアのみに規定するため、所望の発光エリアと同等の開口形状を有するシャドーマスク(2mm角形状(□))を使用して該等電位面の形成を行わねばならなかった。特に、表示装置の場合、各発光画素の辺の長さや、各画素間のピッチは0.1mm程度以下であるため、この様な方法で、所望の画素のみを選択的に光らせることにはさらに困難を伴う。量産時における生産性を考慮すれば、この様なシャドーマスクの交換作業や位置合わせ作業は、スループットの低下を招くので好ましくない。

#### 【0007】

【特許文献】特開昭59-194393号公報

特開昭63-264692号公報

特開平2-15595号公報

米国特許第4,539,507号明細書

米国特許第4,769,292号明細書

米国特許第4,885,211号明細書

#### 【0008】

【発明の目的】本発明は、前記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は従来の有機EL素子では達成困難であった高輝度発光時での長寿命を実現しうる素子構造を効率よく安定的に提供出来、素子作製時、特に陰極と陽極に挟まれた(主に有機物からなる)複数の発光ユニットと、本発明で新たに導入された電荷発生層の成膜時に(蒸着エリア規制のため)シャドーマスクの頻繁な交換や位置合わせを必要とせず、また単純マトリクス構造のディスプレイの生産時においても、陰極ライン形成時に断線の危険性を有するような(急峻な段差形状を有する)層間絶縁膜の形成も不要であって、従って、高い生産性を維持出来、単純マトリクス型ディスプレイ等も簡便に、効率よく生産可能な有機エレクトロルミネッセント素子を提供することにある。

#### 【0009】

【発明の概要】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究の結果、対向する陽極電極と陰極電極の間に存在する複数の発光ユニットが、それぞれ $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する(以下、この性質を「電気絶縁性」と略すことがある)電荷発生層で仕切られて積層されている構造を有することによって、上記目的を達成しうるとの知見を得、本発明を完成した。この構造を有する素子の両電極間に所定電圧が印加されたとき、陰極と陽極が交差する領域に存在する該複数の発光ユニットのみが「あたかも直列的に接続されて」同時に発光して、従来型の有機EL素子では実現不可能であった高い量子効率(又は電流効率)を実現することができる。各発光ユニットが電荷発生層によって「あたかも直列的に接続され

て」とは、素子に所定の電圧を印加したときに、各電荷発生層が素子の陰極方向にホールを注入し、陽極方向に電子を注入する役割を果たすことにより、陽極と陰極に挟まれた全ての層(発光ユニットと電荷発生層)が電気絶縁層から形成されているにも拘わらず、結果として複数の発光ユニットが電気(回路)的に直列に接続されている様に振る舞うことを意味する。

【0010】すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、少なくとも一層の発光層を含む発光ユニットを複数個有する有機エレクトロルミネッセント素子において、各発光ユニットが少なくとも一層からなる電荷発生層によって仕切られており、かつ、該電荷発生層が $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気的絶縁層であることを特徴とする。また、言うまでもないが、各発光ユニットを構成する層を形成する物質は、従来の有機EL素子における陽極と陰極に挟まれた構成部分を示すので、当然そこで形成されている全ての層も $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気絶縁性の層である。

【0011】本明細書において、「発光ユニット」とは、主に有機化合物からなる少なくとも一層の発光層を含む層構造を有し、従来型有機EL素子の構成要素のうち陽極電極と陰極電極を除いた要素を指す。また、「電荷発生層」とは、 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する電気絶縁性の層であって、前述の様に電圧印加時において素子の陰極方向にホールを注入し、陽極方向に電子を注入する役割を果たす層のことを言う。

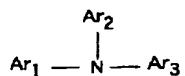
【0012】本発明の有機EL素子において、電荷発生層は、異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、該2種類の物質間で酸化還元反応によってラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成しており、該電荷移動錯体中のラジカルカチオン状態(ホール)とラジカルアニオン状態(電子)が、電圧印加時にそれぞれ陰極方向と陽極方向へ移動することにより、前記電荷発生層の陰極側に接する発光ユニットへホールを注入し、電荷発生層の陽極側に接する発光ユニットへ電子を注入するのが好適である。

【0013】また、本発明の有機EL素子において、電荷発生層は(a)イオン化ポテンシャルが5.7eVより小さく、ホール輸送性すなわち電子供与性を有する有機化合物及び(b)(a)の有機化合物と酸化還元反応による電荷移動錯体を形成しうる無機物質又は有機物質からなる積層体又は混合層からなり、前記(a)成分と(b)成分との間で酸化還元反応による電荷移動錯体が形成しているのが好適である。また、一般に電子供与性を有する有機化合物が容易にラジカルカチオン状態となるにはイオン化ポテンシャルが5.7eVより小さいことが望ましい。(a)成分の有機化合物のイオン化ポテ

ンシャルが5.7 eV以上あると、(b) 成分の物質と酸化還元反応を起こすことが難しくなり、結果的に本発明における電荷移動錯体の形成も困難になる。

【0014】さらに具体的には、(a) 成分の有機化合物がアリールアミン化合物であり、一般式(I)：

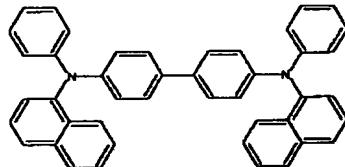
【化2】



(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>及びAr<sub>3</sub>は、それぞれ独立に置換基を有してよい芳香族炭化水素基を表わす。)で示されるアリールアミン化合物であるのが好ましい。この様なアリールアミン化合物の例としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル)スチルベン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルN-フェニルカルバゾール、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]

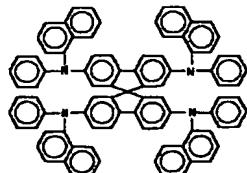
ノ]ビフェニル、1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン、4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]p-ターフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(2-ペリニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、4, 4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、2, 6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン、2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2, 6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4, 4'-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4, 4'-ビス{N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ}ビフェニル、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4, 4'-ビス(N, N-ジ-p-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミン、下記の式：

【化3】



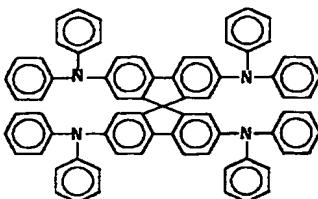
で表わされる4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)、下記の式：

【化4】



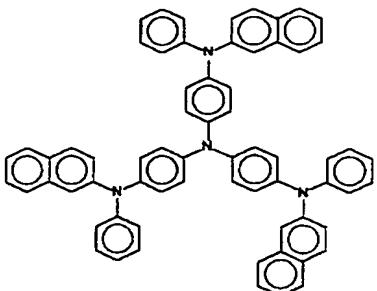
で表わされるスピロ-NPB、下記の式：

【化5】



で表わされるスピロー-TAD、下記の式：

【化 6】



で表わされる 2-TNATA などがある。さらに、従来有機 E-L 素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。またさらに、該アリールアミン化合物はガラス転移点が 90°C 以上であるアリールアミン化合物であることが、素子の耐熱性の観点から望ましい。上記、 $\alpha$ -NPD、スピロ-NPB、スピロ-TAD 及び 2-TNATA はガラス転移点が 90°C 以上である、好適な化合物の例である。

【0015】本発明の有機EL素子において、電荷発生層が異なる2種類の物質の積層体からなる場合、該積層体を構成する一方の物質は、該電荷発生層に隣接する発光ユニット中のホール輸送層を構成する有機物質であつてもよい。また、この場合に、ホール輸送層が上記(a)成分であるアリールアミン化合物から成るのが好ましい。

[0016]

【発明の実施形態】 次に、図面を参照して本発明を詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、前記のように、既知の有機EL素子の基本構造である陽極電極／発光ユニット（少なくとも一層の発光層を含む、主に有機物からなる層で一般的に2層以上の積層構造を有する）／陰極電極のうち、両電極に挟まれた発光ユニットが複数個（2個以上）存在し、各発光ユニットが $1 \cdot 0 \times 10^1$ Ω・cm以上、好ましくは $1 \cdot 0 \times 10^5$ Ω・cm以上の比抵抗を有する電気絶縁性の電荷発生層によって仕切られていることを特徴としている。

【0017】従来の有機EL素子は、図1に示すように、単一の発光ユニットが電極に挟まれた構造となっており、陰極側から電子( $e^-$ )、陽極側からホール( $h^+$ )を注入して発光ユニット内で再結合し、励起状態を生成し発光する。これに対して、本発明による有機EL素子は、図2に示すように、電荷発生層によって仕切られた複数の発光ユニット内で、電子-ホール再結合が生じ、したがって複数の発光が電極間で発生する。

【0018】本発明の有機EL素子において、電荷発生層を形成する材料としては、比抵抗が $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である電気絶縁性材料を使用する。また一般に、可視光の透過率が50%以上の層であることが好ましい。可視光

の透過率が50%未満であると、生成した光が電荷発生層を通過する際に吸収され、複数の発光ユニットを有していても所望の量子効率（電流効率）が得られなくなる。また、電荷発生層を形成する材料は、上記の比抵抗を有するものであれば、無機物質でも有機物質でも使用可能であるが、本発明における電荷発生層の好適な構成は、前記のように、異なる2種類の物質の積層体又は混合層からなり、該2種類の物質間で酸化還元反応によるラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる電荷移動錯体が形成しており、該電荷移動錯体中のラジカルカチオン状態とラジカルアニオン状態が、電圧印加時にそれぞれ陰極方向と陽極方向へ移動することにより、前記電荷発生層の陰極側に接する発光ユニットへホールを注入し、電荷発生層の陽極側に接する発光ユニットへ電子を注入するものである。

【0019】前記のように、本発明の素子における電荷発生層は、(a) であるアリールアミン化合物と、

(b) 該アリールアミン化合物と酸化還元反応によって電荷移動錯体を形成しうる物質（無機物質でも、有機化

20 合物でも良い)との積層体又は混合層であるのが好適である。図3は、前記の(a)成分と(b)成分の積層体である電荷発生層における電荷移動錯体の形成と電圧印加時における電子及びホールの移動を示す説明図である。また、図4は、前記の(a)成分と(b)成分の混合層である電荷発生層における電荷移動錯体の形成と電圧印加時における電子及びホールの移動を示す説明図である。

【0020】さらに、電荷発生層を構成する2種類の化合物が酸化還元反応により電荷移動錯体を形成しうるものであるか否かは、分光学的分析手段によって確認することができる。具体的には、2種類の化合物がそれぞれ単独では、波長800～2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークを示さないが、2種類の化合物の混合膜では、波長800～2000nmの近赤外領域に吸収スペクトルのピークがあり、2種類の化合物間での電子移動を明確に示唆する存在（もしくは証拠）として確認することができる。

〔0021〕図5は、アリールアミン化合物である2-TNATA、 $\alpha$ -NPD、スピロ-TAD及びスピロ- $\alpha$ -NPDと、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（5酸化バナジウム）のそれぞれ単独40での吸収スペクトル、及び各アリールアミン化合物と5酸化バナジウムとの混合膜の吸収スペクトルを示す。この図から明らかなとおり、アリールアミン化合物及び5酸化バナジウムは、単独では波長800～2000 nmの近赤外領域にピークを示さないが、アリールアミン化合物と5酸化バナジウムとの混合膜は、波長800～2000 nmの近赤外領域に顕著なピークを示し、電荷移動錯体を形成していることを確認することができる。図506は、2-TNATAと4F-TCNQのそれぞれ単独膜及び混合膜の吸収スペクトルを示し、図7は、 $\alpha$ -N

P D と R e , O<sub>1</sub> (7 酸化 2 レニウム) の混合膜の吸収スペクトルを示す。図 5 ~ 図 7 に示した各混合膜の吸収スペクトルが、各々の単独の物質の吸収スペクトルの（単純な）重ね合わせではなく、電子移動を伴う反応によって、第 3 の新たな吸収ピークが近赤外線領域 800 nm ~ 2000 nm の位置に観測されており、本発明者らの検討では、該混合膜中で発生する反応の存在が、電圧印加時における電荷移動を可能とする重要な要件であることが判明した。該化学反応は、該 2 種類の化合物を積層した際には、該 2 層が接する界面で起こっていることが容易に想像され、実際に積層膜によって電荷発生層を形成しても、意図した所望の特性を得ることが出来る。

【0022】本発明において、「発光ユニット」とは、前述のように、「従来の有機 E L 素子を構成する要素」のうち、陽極と陰極とを除いた構成要素をさす。

「従来の有機 E L 素子を構成する要素」としては、例えば、(陽極) / 発光層 / (陰極)、(陽極) / ホール輸送層 / 発光層 / (陰極)、(陽極) / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / (陰極)、(陽極) / ホール注入層 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極) などが挙げられる。本発明による有機 E L 素子においては、各発光ユニットが電気絶縁性の電荷発生層によって仕切られて、複数 (2 個以上) 存在するものであれば、該発光ユニットは、いかなる積層構造を有していてもよく、発光層、ホール輸送層、ホール注入層、電子輸送層、電子注入層などに用いる物質についても、特に制限はなく、従来これらの層の形成に用いられた任意の物質であってよい。発光層に混合されて用いられることがある発光材料についても、特に制限はなく、公知の任意のものが使用され、例えば、各種の蛍光材料、熒光材料などが挙げられる。

【0023】陰電極材料としては、一般的には仕事関数の小さい金属、またそれらを含む合金、金属酸化物等が用いられることが多い。具体的には Li 等のアルカリ金属、Mg、Ca 等のアルカリ土類金属、Eu 等の希土類金属等からなる金属単体、もしくは、これらの金属と Al、Ag、In 等との合金などが挙げられる。また、本発明者らが提案した、陰電極と有機層との界面に金属ドーピングされた有機層を用いる構成 (特開平 10-270171 号公報、特開 2001-102175 号公報参照) では、陰電極は導電性材料であれば、その仕事関数等の性質は別段、制限とはならない。また、同様に本発明者らが特開平 11-233262 号公報及び特開 2000-182774 号公報に開示した技術を使用して、陰電極に接する有機層をアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンの少なくとも 1 種を含有する有機金属錯体化合物により構成する場合、該錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属、例えば、Al、Zr、Ti、Si などの (熱還元性) 金属、もしくはこれらの金属を含有す

る合金を陰電極材料として使用することもできる。これらのうち、特に、配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが蒸着の容易さ、光反射率の高さ、化学的安定性等の観点から好ましい。

【0024】また、陽極電極材料としては、特に制限はなく、例えば、ITO (インジウム・すず酸化物)、IZO (インジウム・亜鉛酸化物) などの透明導電材料を使用することができる。

【0025】さらに、また同じく本発明者らが特願 20

10 01-142672 号明細書に記載した手法を用いて ITO 成膜を有機膜に損傷の無いようなスパッタリング法によって行う場合は、前述と同様に特開平 10-270171 号公報で記載されている金属ドーピングされた有機層を電子注入層に用いれば前述の ITO や IZO のような透明導電材料を陰極材料に使用することも出来る。従って、陰極、陽極の両電極を透明として (有機膜も電荷発生層も同様に透明であるから) 透明な発光素子を作る事も出来るし、上述の一般的な有機 E L 素子の場合とは逆に、陽極を金属として陰極を透明電極とすること 20 で、基板側ではなく成膜面側から光をとりだす構造ももちろん可能である。また、成膜順序に関しては必ずしも陽極側から始める必要はなく、陰極側から成膜を始めても良い。

【0026】本発明の有機 E L 素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に複数個の発光ユニットを有し、各発光ユニットが  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、好ましくは  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の比抵抗を有する電荷発生層によって仕切られていれば、陰極や陽極材料の種類、もしくはそれら電極に接する電荷注入層の形成法について 30 は従来型の有機 E L 素子で広く利用してきた公知の技術が使用可能である。

【0027】新しい素子構造を有する本発明の有機 E L 素子は、次の点で従来の有機 E L 素子とは大きく異なる特徴を持つ。まず、従来の有機 E L 素子においては、

「外部回路で測定される電子 (数) / 秒に対する、光子 (数) / 秒の比」である量子効率の上限は、理論上、1 (= 100%) であったが、本発明による有機 E L 素子においては、理論上の限界はない。何故なら図 2 に示されるホール ( $h^+$ ) 注入は有機分子膜の価電子帯 (もしくは HOMO . . . 最高被占軌道) からの電子の引き抜きによる、ラジカルカチオンの生成を意味しており、電荷発生層の陰極側に接する層を構成する有機分子膜の価電子帯から引き抜かれた電子は、陽極側に接する層を構成する有機分子膜の導電帯 (もしくは LUMO . . . 最低非被占軌道) に注入されることで発光性励起状態を作り出すために再利用されるからである。従って、電荷発生層によって仕切られた各発光ユニットの量子効率 (この場合は各発光ユニットを (見かけ上) 通過する電子 (数) / 秒と、各発光ユニットから放出される光子 (数) / 秒の比と定義される) の総和が、本発明の有機

EL素子の量子効率となり、その値に上限は無い。つまり、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子が複数、金属導線によって直列に接続されている状態と回路的には同一であるが、電荷発生層が極薄い透明な膜構造であり、しかも有機層と略同一の比抵抗を有する（電気的）絶縁層より構成されているので、依然として従来型の有機EL素子と同様に、陰極と陽極の交差する領域のみが発光する薄膜形状の面状発光デバイスとして動作可能である。

【0028】もちろん、本発明の有機EL素子は、電極以外は $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する絶縁性物質のみで構成されているにも拘わらず、結果的には従来型の有機EL素子が複数（n個）、直列に接続されたかのごとく動作するため、駆動電圧は各発光ユニットによって消費される電位降下分（Vn）の総和（V = V1 + V2 + …… + Vn）であることは、言うまでもない。従って、従来の有機EL素子の利点であるとされてきた10V以下での低電圧駆動は、発光ユニットの数（n）が増えるにつれて実現不可能となるのは、本発明の有機EL素子においては当然である。

【0029】それにも拘わらず、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子と比較していくつかの優位点を有する。まず、従来型の有機EL素子の輝度は、電流密度にほぼ比例し、高輝度を得るためにには必然的に高い電流密度が必要であった。一方、素子寿命は前述のように（駆動電圧ではなく）電流密度に反比例し、従って高輝度発光は、素子寿命を短くする。一方、本発明の有機EL素子は、例えばn倍の輝度を所望電流密度において得たい場合は、電極間に存在する同一の構成の発光ユニットをn個とすれば、電流密度を上昇させることなくn倍の輝度を実現できる。この時、前述の通り駆動電圧もn倍、もしくはそれ以上になるのは当然であるが、n倍の輝度が寿命を犠牲にせずに実現できることの利点は、計り知れない。

【0030】また、本発明の有機EL素子の陰極と陽極との間の膜厚は、当然の事ながら発光ユニットの数が増えるにつれて厚くなる。具体的には、両電極に挟まれている発光ユニットがn個存在すれば、該膜厚も従来型有機EL素子の略n倍になり、その(発光ユニットの)個数に制限は無いので、電極間膜厚の制限もない。従来型有機EL素子の電極間膜厚が1μmを超えないことや(より実状に則せば2000Å(200nm)以下であった)、駆動電圧が25V以下であることを不可避としていた事に鑑みても、本発明の有機EL素子は、本質的に、従来型有機EL素子とは異なる特徴を有する。(前記kodak特許、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開平2-15595号公報、米国特許第4,539,507号明細書、同第4,769,292号明細書、同第4,885,21

10

1号明細書参照)

すなわち、本発明の有機EL素子には、電極間膜厚の上限も駆動電圧の上限も量子効率（電流効率）の上限も存在しない。他方、従来型有機EL素子は、駆動電圧の上昇は電力変換効率（W/W）の低下を招くだけであったが、本発明の有機EL素子の場合は、n個の発光ユニットを電極間に存在させると発光開始電圧（turn on Voltage）等も略n倍となり、従って所望輝度を得るために電圧も略n倍となるが、量子効率（電流効率）も略n倍となるため、この場合原理的には電力変換効率（W/W）は変化しないことになる。

【0031】また、発光ユニットが複数存在する本発明の有機EL素子の副次的利点としては、素子短絡の危険性を低減できる点が挙げられる。従来型の1個の発光ユニットしか有しない有機EL素子では、該発光ユニットを構成する膜中に存在するピンホール等の影響で陰極

20 これらが相互に作用する結果、陽極の影響で活性化され、  
陽極間に（電気的）短絡を生じた場合は、即無発光素子  
となってしまうが、本発明の有機EL素子の場合は電極  
間膜厚が厚いので、短絡の危険性が低下することはもと  
より、ある特定の発光ユニットが短絡していたとして  
ても他のユニットは正常に動作する。

も、他の発光ユニットは依然として発光可能であり、無発光と言う最悪の事態は回避できる。特に定電流駆動であれば、駆動電圧が短絡した発光ユニット分、低下するだけであり短絡していない発光ユニットは正常に発光可能である。

【0032】その他に、例えば、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、電流密度の減少は、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を従来型有機EL素子の場合に比べて大きく低減できることを意味する。この点でも、本発明の有機EL素子構造是有利である。また、発光素子部分を挟んでいる両電極間の駆動電圧が従来の素子に比べて高いことは、配線抵抗による電圧降下分が輝度減少にさほど影響を与えないことを意味し（5Vで1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得られる素子と、50Vで1000cd/m<sup>2</sup>の輝度を得られる素子を比較して、配線抵抗によって1Vの電位降下が生じた場合の輝度低下に及ぼす影響を想像するだけで十分である）、ただでさえ配線部分の電圧降下が小さい本発明の素子構造の特徴と相俟って、従来の素子では不可能であった定電圧制御による単純マトリクス構造の表示デバイスの実現さえ可能であることを意味する。

【0033】また、同様に大面積を均一に光らせる様な用途、特に照明を製品応用例として考えた時にも前記の特徴は充分有利に働くはずである。何故なら従来の有機EL素子においては、電極材料、特にITO等に代表される透明電極材料の比抵抗 ( $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) は、金属の比抵抗 ( $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) に比べて2桁程度高いので給電部分から距離が離れるにつれて、発光ユニットに係る電圧 (V) (もしくは電場 E (V/cm)) が低下するため、結果的に給電部分近傍と遠方での輝度むら

(輝度差) を引き起こしていたが、本発明の有機EL素子のように所望の輝度を得るに際して、従来型有機ELよりも電流値を大きく低減できれば、該電位降下を低減出来、結果的に略均一な大面積の発光を得ることが可能となる。

【0034】また、本発明における電荷発生層の比抵抗は $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と意図的にITOなどの導電性材料( $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )よりもはるかに高い領域のものを使用するのが特徴であるから、該電荷発生層の成膜プロセス中も有機物成膜時と同一の蒸着エリア規制用シャドーマスクを使用する事ができるため、電極成膜時以外は該シャドーマスクの頻繁な交換や位置合わせを必要としない、と言う生産性における多大な恩恵を被ることが出来る。

【0035】図8は、本発明の一実施態様である有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。ガラス基板(透明基板)1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、発光ユニット3-1、電荷発生層4-1、発光ユニット3-2、電荷発生層4-2、……、電荷発生層4-(n-1)、発光ユニット3-nと繰り返され、最後に陰極電極5が積層されている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明陽極電極2、発光ユニット(3-n)(ただし $n=1, 2, 3, \dots$ )、陰極電極5は周知の要素であり、比抵抗が $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気的絶縁性の電荷発生層(4-n、ただし $n=1, 2, 3, \dots$ )によって仕切られた該発光ユニット(3-n、ただし $n=1, 2, 3, \dots$ )が複数個、両電極間に存在する点が本発明の有機EL素子の新しい点である。

【0036】また、有機EL素子は、電極材料の持つ性質の一つである仕事関数が素子の特性(駆動電圧等)を左右するといわれている。本発明の有機EL素子における電荷発生層4-nは電極ではないが、陽極電極方向に電子を、陰極電極方向にホールを注入しているため、上記の発光ユニットの構成要素のうち特に電荷発生層に接している電子注入(輸送)層とホール注入(輸送)層の形成法は、各発光ユニットへの電荷(電子及びホール)注入に際しての、エネルギー障壁を低減するためには重要な要素となる。

【0037】例えば、各電荷発生層4-nから陽電極方向に電子注入をする際には、特開平10-270171号公報や特開2001-102175号公報に開示されているように、電荷発生層の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性(ドナー)ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有するのが好ましい。ここで、ドナードーパントは、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された1種以上の金属からなるのが好ましい。また、上記の電子注入層中のドナードーパント金属のモル比率は、

有機化合物に対して0.1~1.0であるのが好ましい。このモル比率が0.1未満では、ドーパントにより還元された分子(以下、還元分子)の濃度が低過ぎ、ドーピング効果が小さく、1.0倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、還元分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がってしまう。上記のような電子注入層を有する構成の発光ユニットとすることにより、電荷発生層を形成する材料の仕事関数に拘わらず、各発光ユニットへの、エネルギー

10 一障壁のない電子注入が実現される。

【0038】また、発光ユニットは、電荷発生層の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が5nm以下、好ましくは0.2~5nmの層からなる電子注入層を有する構成であってもよい。この膜厚が5nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空气中で不安定な該金属が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので好ましくない。また、5nm以下の膜厚を有する該20 金属層は大部分が有機物層に拡散して、結果的に前記の金属ドーピング層とほぼ同様の組成を有する膜が生成しているとも考えられ、少なくとも導電性を有する金属膜の体はなしていない。

【0039】また例えば、各電荷発生層4-nから陽電極方向に電子注入する際には、特開平11-233262号公報や特開2000-182774号公報(対応米国特許第6396209号明細書)(参照論文: J. Endo, T. Matsumoto, and J. Kidō, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41

30 (2002) pp. L800-L803)に(本発明者らによって)開示されている電子注入層を、電荷発生層の陽極側に設けることも好ましい。このタイプの電子注入層はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを含む化合物上にアルミニウム等の熱還元性金属を蒸着して該金属イオンを金属状態に還元してなる「その場反応生成層」と解釈されるが、本発明の素子の場合は該熱還元性金属を極薄にして該還元反応に最低限必要な量だけを化合物上に供給するのが好ましい。なお、この時に使用される熱還元金属は該化合物中の金属イオンを還元する時に自らは酸化されて、 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する絶縁性化合物になる。(ここで言う‘極薄’とは具体的には10nm以下の膜厚を意味し、該熱還元金属の膜厚が10nmを超えると該還元反応に寄与しない金属原子が残存して(電気的)絶縁性を失うばかりか透明性までもが失われてしまう。)

【0040】また例えば上記の「その場反応生成層」に使用されているアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを含む化合物は上記の特許文献(特開平11-233262号公報や特開平2000

- 182774号公報)に記載されている有機金属錯体化合物以外に無機化合物であってもよく、具体的にはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを含有する酸化物やハロゲン化物であってもよいが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンを含有していればいかなる無機化合物でもよい。

【0041】さらに、上記の特開平10-270171号公報や特開2001-102175号公報、特開平11-233262号公報や特開2000-182774号公報(対応米国特許第6396209号明細書)の異なるタイプの電子注入(輸送)層を重ねて使用するのも好適である。具体的には発光層を含む有機層の上に(蒸着順に)まず特開平10-270171号公報や特開2001-102175の金属ドーピング層を所望膜厚で(低抵抗電子輸送層として)積層して、次ぎに特開平11-233262号公報や特開2000-182774号公報に記載の「その場反応生成層」を形成するのが良い。この様な、異なるタイプの電子注入(輸送)層を重ねて使用することで、従来の有機EL素子の陰極に接する電子注入層を形成するアイデアは、本発明者らが特願2002-273656号明細書に詳細に記してある。この場合、電荷発生層(の陽極側)に接するのは「その場反応生成層」となるが、筆者らの検討では電荷発生層に使用される物質とアルカリ金属等の化学的反応活性金属との好ましくない相互作用を回避出来、結果として電荷発生層から発光ユニットへの電子注入障壁を軽減出来る点で好適な電子注入層の形成法であることが判明した。

【0042】また例えば、各電荷発生層4-nから陰極方向にホール注入する際には、本発明者らが特開平11-251067号公報や特開2001-244079号公報において提案した、有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物(ルイス酸化合物)がドープされたホール注入層を電荷発生層の陰極側に接触する層として形成しておくと、電荷発生層4-nを形成する材料の仕事関数に拘わらず、エネルギー障壁のないホール注入を実現することができる。さらに、透明性を確保出来る極薄の電子受容性化合物(ルイス酸化合物)層を形成して、ホール注入層としてもよい。この場合、膜厚は30nm以下とするのが好ましく、0.5~30nmの範囲とするのが好ましい。膜厚が30nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空気中で不安定な該ルイス酸化合物が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので、好ましくない。

【0043】電子受容性化合物(ルイス酸化合物)としては、特に制限はないが、例えば、塩化第2鉄、臭化第2鉄、ヨウ化第2鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウ

ム、ヨウ化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム、5塩化アンチモン、5フッ化砒素、3フッ化硼素等の無機化合物やDDQ(ジシアノジクロロキノン)、TNF(トリニトロフルオレン)、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)、4F-TCNQ(テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン)等の有機化合物を使用することができる。ホール注入層中の有機化合物と電子受容性化合物(ドーパント化合物)のモル比率は、有機化合物に対して0.01~10の範囲であるのが好ましい。ドーパントの比率が0.01未満であるとドーパントにより酸化された分子(以下、酸化分子と称することがある)の濃度が低過ぎ、ドーピングの効果が小さく、10倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、酸化分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。

【0044】また、電荷発生層を形成する物質の仕事関数が4.5eV以上であれば、別段電子受容性化合物(ルイス酸化合物)を使用しなくても、各発光ユニット20に対してホール注入可能な場合がある。また逆に、後記の実施例2に示したように、前記ルイス酸化合物がそのまま電荷発生層の構成要素として機能する場合もある。

【0045】本発明に用いる発光ユニットにおいて、陰極や陽極に直接接している層に関しては、それぞれ電荷発生層の陽極側に接する層、電荷発生層の陰極側に接する層と同一構成にしてもよいし、組成の異なる電子注入層やホール注入層を使用することもできる。もちろん、従来の有機EL素子に使用してきた電子注入層やホール注入層をそのまま好適に使用することができる。

【0046】本発明の有機EL素子の成膜時間は、従来型有機EL素子と比べると、当然のことながら長くなる。また、略同一のプロセスを何回も繰り返すという特徴があるので、現在広く使用されている枚葉式蒸着装置ではプロセスに時間がかかりすぎ、また高価な有機材料を従来よりも大量に使用するため製造コストも高くなることが、懸念される。このような場合に、本発明者らが特願2001-153367号明細書において提案したインライン式連続成膜装置を使用することにより成膜時間を大幅に短縮し、かつ有機材料の使用効率を可能なかぎり100%に近づけることができる。

【0047】また、本発明の有機EL素子を構成する有機層、電荷発生層、電極層を形成するには、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザービーム蒸着法、スパッタリング法など、従来から知られている公知の方法が使用可能である。特に、電荷発生層を構成する要素として金属酸化物等の無機物質を使用する場合は、蒸着手法によって、(酸素原子の化合物からの脱離等の原因で)化学量論組成からはずれた組成の膜が形成されることがあるので注意を要する。また、スパッタリング法を使用して無機物質を蒸着する場合は、プロセス中に発生する

プラズマから（有機膜が成膜されている）基板を隔離して有機層にダメージを与えない方法を採用することが重要である。また同時にスパッタリングされた化合物分子が一定の値以下の運動エネルギーで有機膜上にソフトに成膜されることも、ダメージ低減のために重要である。例えば、所定距離隔てて対向配置した一対のターゲットの各々の周辺の前方に電子を反射する反射電極を設けるとともに、磁界発生手段により各ターゲットの周辺部の近傍にその面に平行な部分を有する平行磁界を形成した対向ターゲット式スパッタ装置（特願 2001-142672 号明細書参照）を、本発明の電荷発生層の形成にも好適に使用することができる。

【0048】また、基板上に成膜される全ての層を、蒸着材料を真空中において加熱することにより気化又は昇華させて被蒸着基板に付着させる蒸着方法であって、被蒸着基板をその下面の蒸着エリアを解放した状態でその平面方向に搬送するステップ；この蒸着基板内に、被蒸着基板の搬送平面の下方に位置させて、該被蒸着基板の搬送方向と直交する方向の蒸着エリアをカバーする蒸着幅を有する蒸着材料収納容器を配置するステップ；及びこの蒸着材料収納容器を加熱し、該容器内部の蒸着材料を気化又は昇華させて蒸着するステップ；を有する蒸着方法によって成膜することができる（特願 2001-153367 号明細書参照）。

【0049】また、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子とは異なり、発光位置がとびとびに分離して複数存在しているのが大きな特徴であるから、各発光位置から光反射電極までの光学膜厚が全て  $1/4$  波長の略奇数倍 ( $\lambda \times (2n - 1) / 4$ 、ただし、 $n = 1, 2, 3 \dots$ ) である時に最も高効率の発光効率を得ることが出来る。従来の有機EL素子の構造では、（单一の）発光位置から光反射電極までの光学膜厚は略  $1/4$  波長に設定されていることが多く、それ以上に有機膜を厚く成膜しても、駆動電圧の上昇を招くだけであった。

【0050】しかし、本発明者らは、前出の特開 2001-102175 号公報において、光反射陰極に接する電子注入層を構成する電子輸送性有機物とアルカリ金属の組み合わせを適切に選択すれば、膜厚を  $1 \mu\text{m}$  程度にまで厚くしても駆動電圧が上昇しないことや、膜厚が厚くなるにつれて干渉効果が顕著になり、色調（つまり、発光スペクトル形状）が大きく変化することを示した。具体的には、該電子注入層の光学膜厚が  $1/4$  波長の略奇数倍 ( $\lambda \times (2n - 1) / 4$ 、ただし、 $n = 1, 2, 3 \dots$ ) に設定されていて  $n$  数が大きくなると、発光ピーク位置は変化しないが、発光スペクトル形状が細くなり、逆に該光学膜厚が  $1/4$  波長の略偶数倍 ( $\lambda \times (2n) / 4$ 、ただし、 $n = 1, 2, 3 \dots$ ) に設定されていて、 $n$  数が大きくなると、元の発光ピーク位置の発光が顕著な干渉効果によって相殺され、結果的に大幅な発光効率の低下が観測された。従って、本発明の有機

EL 素子のように、結果として  $n$  数が大きくて、発光位置を複数有するような構造を持つ場合は、各発光位置から光反射電極までの膜厚を厳密に制御することが不可欠である。

【0051】また逆に、このような煩わしい厳密な膜厚調整の必要性から逃れるには、従来光反射電極であった陰極電極（この場合は陽極電極が透明電極となる）を黒色化して無反射電極とするか、もしくは（発光層からみて）該陰極電極方向に存在する少なくとも一層を光吸収層として機能させることができれば、該光干渉効果に起因する問題に考慮する必要がなくなる。（もちろん反射光を利用できない結果となるが、少なくとも前述の相殺現象という最悪の事態を回避する事が出来る。）また逆に、光反射電極が陽極電極である場合は該陽極電極それ自身か、該陽極電極方向に存在する少なくとも一層が光吸収機能を有していればよい。また、どちらか一方の電極側が光乱反射面を有していれば（この場合はもう一方の電極が透明電極となる）原理的には該光干渉効果に起因する問題に考慮する必要がなくなる。

10 【0052】また、下記実施例に示したように、本発明の有機EL素子は、各発光ユニットが互いに異なる発光色を有していて、結果的に所望の混色発光が得られることも特徴の一つであるから、その場合も各発光ユニットが発する発光色によって上記光学膜厚を最適化する必要がある。

### 【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物、金属及び電荷発生層の成膜に

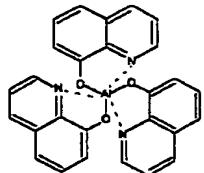
30 は、日本ビーテック製真空蒸着機を使用した。蒸着物質の成膜速度の制御や膜厚の制御は該蒸着機に取付けられている、水晶振動子を使用した成膜モニター C R T M-8000 (ULVAC (日本真空技術社) 製) を使用した。また、成膜後の実質膜厚の測定には、テンコール

(Tencor) 社製 P 10 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー (KEITHLEY) 社ソースメータ 2400、トプコン BM-8 輝度計を使用した。素子の ITO を陽極、A1 を陰極として、直流電圧を  $0.2 \text{ V} / 2 \text{ 秒}$  の割合でステップ状に印加して、電圧上昇 1 秒後の輝度及び電流値を測定した。また、EL スペクトルは、浜松ホトニクス PMA-11 オプチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

40 【0054】基準例 1 (従来の有機EL素子の作製例 - 緑色発光素子の例) 図 9 に示した積層構造を有する従来の有機EL素子を下記のようにして作製した。ガラス基板 1 上には、透明陽極電極 2 として、シート抵抗  $20 \Omega / \square$  の ITO (インジウム・すず酸化物、旭硝子社製スパッタ蒸着品もしくは日本板ガラス社製イオンプレーティング蒸着品) が所定パターンにコートされている [図

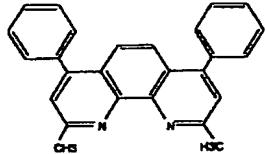
10の(a)参照]。その上に、有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介してホール輸送性を有する $\alpha$ -NPDを $10^{-6}$ torr下で $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $700\text{ \AA}$ の厚さに成膜して、ホール輸送層6を形成した。次に、前記ホール輸送層の上に、発光層7として下記式:

【化7】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下、A1qと略記することがある)と、緑色発光蛍光色素であるクマリン誘導体[商品名:C545T(KODAK社製)]を、この蛍光色素が1重量%の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して $400\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層7の上に、金属(Cs)がドーピングされた電子注入層8として、下記式:

【化8】

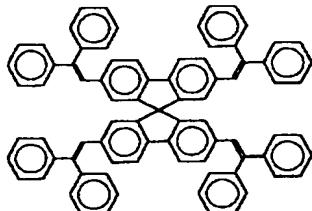


で示されるバソクプロインと金属セシウム(Cs)をモル比で1:1となるように各々の蒸着速度を調整して $200\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク41[図10の(c)参照]を介してA1を蒸着速度 $10\text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000\text{ \AA}$ の厚さに蒸着した。この工程によって発光領域は、縦0.2cm、横0.2cmの正方形状となる[図10の(d)参照]。得られた素子の発光スペクトルを図16に示す。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA1との間に、直流電圧を印加して、発光層(A1q:C545Tの共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図21、図22及び図23中の○プロットは、それぞれ、この素子(基準例1)の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流効率( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示すグラフである。また、この素子の発光開始電圧は2.2Vであった。

【0055】基準例2(従来の有機EL素子の作製例-青色発光素子の例)図11に示した積層構造を有する従来の有機EL素子を基準例1と同様に下記のようにして作製した。ガラス基板1上には、陽極透明電極2として、シート抵抗 $20\Omega/\square$ のITO(インジウム・すず酸化物、旭硝子社製スパッタ蒸着品)が所定パターンにコートされている[図10の(a)参照]。その上有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介してホール輸送性を有する $\alpha$ -NPDを $10^{-6}$ torr下で、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $700\text{ \AA}$ の厚さに成膜して、ホール輸送層12を形成した。次に、前記ホール輸送層の上に、発光層13としてA1qと、赤色発光蛍光色素であるDCJTB(KODAK社製)を、この蛍光色素が1重量%の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して $400\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層13上に基準例1と同様に、金属ドーピング電子注入層14として、バソクプロインと金属セシウム(Cs)をモル比で1:1となるように各々の蒸着速度を調整して $200\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層10として下記式:

機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介してホール輸送性を有するスピロ-NPBを $10^{-6}$ torr下で、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $800\text{ \AA}$ の厚さに成膜して、ホール輸送層9を形成した。次に、前記ホール輸送層の上に、発光層10として下記式:

【化9】



で表されるスピロ-DPVBiを、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $400\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層10の上に基準例1と同様に、金属ドーピング電子注入層11として、バソクプロインと金属セシウム(Cs)をモル比で1:1となるように各々の蒸着速度を調整して $200\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク41[図10の(c)参照]を介してA1を蒸着速度 $10\text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000\text{ \AA}$ の厚さ蒸着した。この工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正方形状となる[図10の(d)参照]。得られた素子(基準例2)の発光スペクトルを図17の点線に示した。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA1との間に、直流電圧を印加して、発光層10(スピロ-DPVBi)からの青色発光の諸特性を測定した。図24、図25及び図26中の○プロットは、それぞれ、この素子(基準例2)の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流効率( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示すグラフである。この素子の発光開始電圧は2.6Vであった。

【0056】基準例3(従来の有機EL素子の作製例-赤色発光素子の例)図12に示した積層構造を有する従来の有機EL素子を基準例1と同様に下記のようにして作製した。ガラス基板1上には、陽極透明電極2として、シート抵抗 $20\Omega/\square$ のITO(インジウム・すず酸化物、旭硝子社製スパッタ蒸着品)が所定パターンにコートされている[図10の(a)参照]。その上有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介してホール輸送性を有する $\alpha$ -NPDを $10^{-6}$ torr下で、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $700\text{ \AA}$ の厚さに成膜して、ホール輸送層12を形成した。次に、前記ホール輸送層の上に、発光層13としてA1qと、赤色発光蛍光色素であるDCJTB(KODAK社製)を、この蛍光色素が1重量%の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して $400\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層13上に基準例1と同様に、金属ドーピング電子注入層14として、バソクプロインと金属セシウム(Cs)をモル比で1:1となるように各々の蒸着速度を調整して $200\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次に、前記発光層10として下記式:

$\text{\AA}$ の厚さに成膜した。次に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク4 1〔図10の(c)参照〕を介してA 1を蒸着速度 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000 \text{ \AA}$ の厚さ蒸着した。この工程によって発光領域は縦 $0.2 \text{ cm}$ 、横 $0.2 \text{ cm}$ の正方形形状となる〔図10の(d)参照〕。得られた素子(基準例3)の発光スペクトルを図17に鎖線で示す。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA 1との間に、直流電圧を印加して、発光層(A 1q : DCJTBの共蒸着層)からの赤色発光の諸特性を測定した。図24、図25及び図26中の+プロットは、それぞれ、この素子(基準例3)の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流効率( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示すグラフである。この素子の発光開始電圧は $2.2 \text{ V}$ であった。

【0057】実施例1(電荷発生層が $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)である素子)

図13に示す積層構造を有する本発明の有機EL素子を製造する。基準例1と同じ順番で、〔図10の(a)〕に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを $600 \text{ \AA}$ 、A 1q : C 545 T = 100 : 1の層を $400 \text{ \AA}$ 、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を $200 \text{ \AA}$ の厚さに順次成膜した。次に、前記金属ドーピング層の上に電荷発生層4-1として、 $\text{V}_2\text{O}_5$ (5酸化バナジウム)を、成膜速度 $2 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $100 \text{ \AA}$ の厚さに成膜した。この電荷発生層も有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕を介して成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕のまま、前述の工程をもう一度繰り返して発光ユニット3-2を成膜した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを $600 \text{ \AA}$ 、A 1q : C 545 T = 100 : 1(重量比)の層を $400 \text{ \AA}$ 、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を $200 \text{ \AA}$ の厚さに、順次成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク4 1〔図10の(c)〕を介して、A 1を蒸着速度 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着し、〔図10の(d)〕に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦 $0.2 \text{ cm}$ 、横 $0.2 \text{ cm}$ の正方形形状となった。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA 1との間に、直流電圧を印加して、発光層(A 1q : C 545 Tの共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図21、図22及び図23中の□プロットはそれぞれ、この素子(実施例1)の輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電圧(V)特性、電流効率( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示すグラフである。この素子の発光開始電圧は $4.4 \text{ V}$ あり、基準例1の素子のちょうど2倍の電圧となった。この様に発光ユニットが電荷発生層によ

って仕切られて2個存在するこの有機EL素子は、基準例1の有機EL素子と比べて、最高電流効率(ひいては量子効率)が、2倍近くに大きく向上した。この素子

(実施例1)は、5酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )とホール輸送性分子であるアリールアミン化合物、 $\alpha$ -NPDとの分子間で酸化還元反応による電荷移動錯体が生成している( $\text{V}_2\text{O}_5 + \alpha\text{-NPD}^+$ )と考えられ、5酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )層と $\alpha$ -NPD層の界面が電荷発生層として機能している。得られた素子の発光スペクトルを

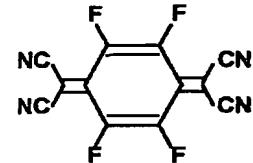
10 図16に鎖線で示す。発光スペクトルを観察すると、基準例1のスペクトルとほぼ一致したが、スペクトルの半値幅が基準例1と比較して若干細くなった。これは、2つの発光ユニットの内、最初に成膜した発光ユニット3-1からの発光が陰極で反射され、その陰極での反射光と、直接基板方向に放射された発光との位相がほぼ一致したための、干渉効果によると考えられる。

【0058】実施例2(電荷発生層が有機物のみから構成されている素子)

この実施例では、図14に示す積層構造を有する本発明の有機EL素子を製造する。基準例1とほぼ同様に、

20 〔図10の(a)〕に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを $700 \text{ \AA}$ 、(A 1q : C 545 T = 100 : 1)の層を $400 \text{ \AA}$ 、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を $200 \text{ \AA}$ の厚さに順次成膜した。次に、前記金属ドーピング層の上に電荷発生層4-1として、下記式：

【化10】



で表される4F-TCNQを成膜速度 $1 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $20 \text{ \AA}$ の厚さに成膜した。次いで、2-TNATA(バンドー化学製)を成膜速度 $1 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $50 \text{ \AA}$ の厚さに成膜した。この電荷発生層も有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕を介して成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク4 0〔図10の(b)〕のまま、前述の工程をもう一度繰り返して発光ユニット3-2を成膜した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを $700 \text{ \AA}$ 、(A 1q : C 545 T = 100 : 1)の層を $400 \text{ \AA}$ 、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を $200 \text{ \AA}$ の厚さに、順次成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク4 1〔図10の(c)〕を介して、A 1を蒸着速度 $10 \text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着し、〔図10の(d)〕に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦 $0.2 \text{ cm}$ 、横 $0.2 \text{ cm}$ の正方形形状とな

c mの正方形状とした。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAlとの間に、直流電圧を印加して、発光層(Alq : C545Tの共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図21、図22及び図23中の+プロットはそれぞれ、この素子(実施例2)の輝度(cd/m<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流効率(cd/A) - 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)を示すグラフである。この素子(実施例2)は、前述のルイス酸化合物である4F-TCNQとホール輸送性アリールアミン分子である2-TNATAの両有機分子間で電荷移動錯体を形成していると考えられるので(4F-TCNQ<sup>-</sup> + 2-TNATA')、4F-TCNQ層と2-TNATA層の界面が電荷発生層として機能している。また、この素子では輝度=30cd/m<sup>2</sup>(電流密度=0.12mA/cm<sup>2</sup>)程度から徐々に電流効率が下がってしまったが、電流密度が0.1mA/cm<sup>2</sup>程度以下の範囲であれば、最高電流効率で25.6cd/Aという、発光ユニットが1個の従来型有機EL素子では達成不可能な値が得られ、有機物のみでも電荷発生層の形成が可能であることが示された。

#### 【0059】実施例3(2個の発光ユニットの発光スペクトルが互いに異なる素子の作製例)

この実施例では、図15に示す積層構造を有する本発明の有機EL素子を製造する。基準例と同様にガラス基板1上には、陽極透明電極2として、シート抵抗20Ω/□のITO(インジウム・すず酸化物、旭硝子社製スピタ蒸着品)が所定パターンにコートされている[図10の(a)参照]。その上から、基準例2と同じ順番で有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介してホール輸送性を有する前記のスピロ-NPB(COVION社製)を10<sup>-6</sup>torr下で、2Å/秒の蒸着速度で800Åの厚さに成膜して、発光ユニット3-1のホール輸送層を形成した。次に、前記ホール輸送層の上に、発光ユニット3-1の青色発光層として前記のスピロ-DPVBi(COVION社製)を、2Å/秒の蒸着速度で400Åの厚さに成膜し、さらに、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を200Åの厚さに成膜した。次に、実施例1と同じく、電荷発生層4-1として、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5酸化バナジウム)を、成膜速度2Å/秒で100Åの厚さに成膜した。この電荷発生層も有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介して成膜した。次に、発光ユニット3-2のホール輸送層として、基準例3と同じくα-NPDを700Åの厚さに成膜し、さらに、赤色発光層としてAlqと、赤色発光蛍光色素であるDCJTB(KODAK社製)を、この蛍光色素が1重量%の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して400Åの厚さに成膜した。さらに、基準例と同じくバソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を200Åの厚さに成膜した。最後に、陰極電極5

として陰極成膜用金属マスク41[図10の(c)参照]を介して、Alを蒸着速度10Å/秒で1000Åの厚さ蒸着した。この工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正方形状となる[図10の(d)参照]。実施例3で得られた有機EL素子の発光スペクトルを図17に実線で示す。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAlとの間に、直流電圧を印加したところ、2つの発光層からの青色、赤色混色発光(ピンク色発光)が得られた。得られた素子(図39(b))の発光状態を示す写真を図39(a)に示す。素子の諸特性を測定した。図24、図25及び図26中の□プロットはそれぞれ、この素子(基準例3)の輝度(cd/m<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流効率(cd/A) - 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)を示すグラフである。この素子の発光開始電圧は4.8Vであった。つまり、基準例2の素子(2.6V)と基準例3の素子(2.2V)の発光開始電圧の和となっている。また、この素子(実施例3)の場合も実施例1と同様に、5酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とホール輸送性分子であるアリールアミン化合物、α-NPDとの分子間で酸化還元反応による電荷移動錯体が生成している(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + α-NPD')と考えられ、5酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)層とα-NPD層の界面が電荷発生層として機能している。

#### 【0060】実施例4(3個の発光ユニットを有し、かつ各発光ユニットの発光位置から光反射電極までの距離を最適化する実験)

この実施例では、図18に示す積層構造を有する本発明の有機EL素子を製造する。基板を3枚用意して、それぞれの基板に基準例1と同じ順番で、[図10の(a)]に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、α-NPDを700Å、Alq : C545T = 100 : 1の層を600Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を100Åの厚さに順次、3枚の基板に成膜した。次に、前記金属ドーピング層の上に電荷発生層4-1として、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5酸化バナジウム)を、成膜速度2Å/秒で300Åの厚さに成膜した。この電荷発生層も有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]を介して成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク40[図10の(b)]のまま、前述の工程をもう一度繰り返して発光ユニット3-2、発光ユニット3-3を順次成膜した。ただし、ここでは各発光ユニットの発光位置から光反射電極までの光学的膜厚の最適条件を見出す目的で、意図的にα-NPDから構成されるホール輸送層の膜厚を300Å、500Å、700Åの3種類にわけて該3種類の基板に成膜していく、異なる膜厚を有する3種類の素子を作製して、特性を比較した。すなわち、

3枚の基板にそれぞれ $\alpha$ -NPDを300Å、500Å、700Å、A1q:C545T=100:1(重量比)の層を600Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を100Åの厚さに順次成膜して、発光ユニット3-2を成膜し、次ぎに電荷発生層4-2として、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5酸化バナジウム)を、成膜速度2Å/秒で300Åの厚さに成膜した。そしてもう一度前記プロセスを繰り返した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを300Å、500Å、700Å、A1q:C545T=100:1(重量比)の層を600Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を100Åの厚さに順次成膜して、発光ユニット3-3を成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク41〔図10の(c)〕を介して、A1を蒸着速度10Å/秒で100Åの厚さに蒸着し、〔図10の(d)〕に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正方形形状となつた。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA1との間に、直流電圧を印加して、発光層(A1q:C545Tの共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図27、図28及び図29中の○、□、+プロットはそれぞれ、前記の3種類の膜厚を有する素子の輝度(cd/m<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流効率(cd/A) - 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)を示すグラフである。図29に示される通り、異なる3種類の膜厚を有するそれぞれの素子の電流効率(cd/A)は大きく異なり、発光ユニット3-2、3-3のホール輸送層膜厚が700Åのものは最高48cd/Aを超える電流効率が得られた一方、発光ユニット3-2、3-3のホール輸送層膜厚が300Å、500Åのものは18cd/A、28cd/A程度の値しか得られなかった。発光ユニット3-2、3-3のホール輸送層膜厚が700Åの素子は、単位発光ユニット当たり約16cd/A(48cd/A ÷ 3)に相当しており、全ての(3個の)発光位置から光反射電極であるA1陰極までの光学膜厚(実質膜厚と屈折率を乗じたもの)が全て1/4波長の略奇数倍、すなわち、本素子の場合はA1陰極に近い方から発光波長の1/4波長、3/4波長、5/4波長になっている(最適化された)例である。本実施例(実施例4)の3種類の素子の発光スペクトルを図19に示す。また本実施例(実施例4)中で得られた素子の内で、最高の電流効率(48cd/A)を有する素子の発光スペクトルは、基準例1の素子(発光ユニットが1個)、実施例1の素子(発光ユニットが2個)の発光スペクトルとの比較のため、図16にも示されている。

【0061】実施例5(2個の発光ユニットの発光スペクトルが互いに異なる素子で、かつ各発光ユニットの発光位置から光反射電極までの距離を最適化する実験の例)

3枚の基板を用意して、実施例3と略同一のプロセスで青色発光ユニットと赤色発光ユニットを電荷発生層4-1のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5酸化バナジウム)を介して積層したが、ここでは発光ユニット3-1の青色発光位置から光反射電極までの光学的膜厚の最適条件を見出す目的で、意図的に発光ユニット3-2の $\alpha$ -NPDから構成されるホール輸送層の膜厚を300Å、500Å、700Åの3種類にわけて該3種類の基板に成膜して、異なる膜厚を有する3種類の素子を作製して、特性を比較した。それ以外の成膜条件や測定条件は、実施例3と同一である。図30、図31及び図32中の□、+、○プロットはそれぞれ、この3種類の膜厚を有する素子の輝度(cd/m<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>) - 電圧(V)特性、電流効率(cd/A) - 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)を示すグラフである。また、本実施例(実施例5)の3種類の素子の発光スペクトルを図20に示す。図32に示される通り、異なる3種類の膜厚を有するそれぞれの素子の電流効率(cd/A)は大きく異なり、発光ユニット3-2のホール輸送層膜厚が700Åのものは、最高8cd/Aを超える電流効率が得られた一方、発光ユニット3-2のホール輸送層膜厚が300Å、500Åのものは6.5cd/A、4cd/A程度の値しか得られなかった。発光ユニット3-2のホール輸送層膜厚が700Åの素子は、青色発光材料であるスピロ-DPVBiの発光位置から光反射電極であるA1陰極までの光学膜厚(実質膜厚と屈折率を乗じたもの)が1/4波長の略3倍となっている(最適化された)例である。

【0062】実施例6(電荷発生層の陽極側に接する層が請求項20乃至22に記載の「その場反応生成層」であり、かつ、請求項4に記載される電荷発生層を構成する(a)と(b)が混合されている素子)

図41に示す積層構造を有する本発明の有機EL素子を製造する。基準例1と同じ手順で、〔図10の(a)〕に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク40〔図10の(b)〕を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、 $\alpha$ -NPDを600Å、A1q:C545T=100:1の層を700Åの厚さに順に成膜した。次ぎに「その場反応生成層」を形成した。すなわち下記式:

【化11】

で表される(8-キノリノラト)リチウム錯体(以下、Liqと略記することがある)を、10Åの厚さに成膜して、次ぎに熱還元金属としてA1を蒸着速度1Å/秒で15Åの厚さに蒸着し、「その場反応生成層」を形成した。次に、前記「その場反応生成層」の上に電荷発生

層4-1として、 $V_2O_5$ （5酸化バナジウム）と $\alpha-NPD$ の混合層（モル比率： $V_2O_5 : \alpha-NPD = 4 : 1$ ）を、成膜速度2Å/秒で200Åの厚さに成膜した。この電荷発生層も有機物成膜用金属マスク40〔図10の（b）〕を介して成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク40〔図10の（b）〕のまま、前述の工程をもう一度繰り返して発光ユニット3-2を成膜した。すなわち、 $\alpha-NPD$ を600Å、 $A1q : C545T = 100 : 1$ （重量比）の層を700Å、 $Liq$ を10Åの厚さに、順次成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク41〔図10の（c）〕を介して、 $A1$ を蒸着速度10Å/秒で1000Åの厚さに蒸着し、〔図10の（d）〕に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正方形状となった。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極である $A1$ との間に、直流電圧を印加して、発光層( $A1q : C545T$ の共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図42、図43、図44及び図45中の●プロットはそれぞれ、この素子（実施例6）の輝度( $c\text{d}/m^2$ ) - 電圧(V)特性、電流密度( $\text{mA}/cm^2$ ) - 電圧(V)特性、電流効率( $c\text{d}/A$ ) - 電流密度( $\text{mA}/cm^2$ )特性、及び、発光効率( $lm/W$ ) - 輝度( $c\text{d}/m^2$ )特性を示すグラフである。また比較のため、従来型構造を有する比較素子(ITO/ $\alpha-NPD$ , 600Å/ $A1q : C545T = 100 : 1$ , 700Å/ $Liq$ , 10Å/ $A1$ )を作成し図42乃至図45中に○プロットで示した。この様に発光ユニットが電荷発生層によって仕切られて2個存在するこの有機EL素子は、上記の比較素子と比べて最高電流効率（ひいては量子効率）が、2倍近くに大きく向上した。この素子（実施例6）も（実施例1）と同様に、5酸化バナジウム( $V_2O_5$ )とホール輸送性分子であるアリールアミン化合物、 $\alpha-NPD$ との分子間で酸化還元反応による電荷移動錯体が生成している( $V_2O_5 + \alpha-NPD$ )と考えられ、5酸化バナジウム( $V_2O_5$ )と $\alpha-NPD$ の混合層が電荷発生層として機能している。また、上記実施例6では、その場反応生成層を構成する物質（請求項20の（1））がアルカリ金属（上記実施例では $L_i$ ）イオンを含む有機金属錯体のみから構成されているが、バソクプロインや $A1q$ 等の電子輸送性化合物と該有機金属錯体との混合層であってもよく（上記特開2000-182774号公報参照）、該有機金属錯体を含んでいる層であればよい。また、この様なその場反応は、無機アルカリ金属化合物等を使用したときにも、従来から観測されており（参考論文：J. Endo, T. Matsumoto, and J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp. L800-L803）、従来型有機EL素子の陰極に接する電子注入層に使用されているので、上記実施例と同様

に電荷発生層の陽極側に接する層として利用できる。

【0063】参考例（電荷発生層等の比抵抗( $\Omega \cdot cm$ )の測定）

比抵抗( $\Omega \cdot cm$ )の測定法は、被測定物の比抵抗の値（レンジ）によって2種類の方法で測定した。第1の測定法は、比較的比抵抗の大きい物質に対して適当とされる方法で、被測定物の蒸着薄膜を電極で狭狭した形態（図33及び図34に示すサンドイッチ構造の比抵抗評価用素子）で測定を行い、印加電圧(V)と被測定物薄膜の膜厚(cm)（つまり電極間距離）から得られる電場E(V/cm)と、観測電流(A)と電流が流れる領域の断面積( $cm^2$ )とから得られる電流密度(A/cm<sup>2</sup>)との比[ $(V/cm) / (A/cm^2) = (\Omega \cdot cm)$ ]から算出した。この測定法に用いるサンドイッチ構造の比抵抗評価用素子は、下記の方法で作製することができる。図33は、比抵抗評価用素子の平面図、図34はその断面図である。具体的には実施例、基準例と同様に図10（b）に示されるシャドーマスク40を使用して2mm幅のITO電極16上に（場合により2mm幅の $A1$ 電極上に）有機物兼電荷発生層用シャドーマスクを介して被測定物18を所望の膜厚になるように蒸着し、最後に同じく2mm幅のアルミニウム電極17をITO電極16と直交するように成膜して、比抵抗評価用素子を作製した。第2の測定法は、比較的比抵抗の小さい物質に対して適当とされる方法で、並置構造の比抵抗評価用素子を用いて測定する。すなわち、図35及び図36に示したように、基板19上の同一平面上に予め陽極20、陰極21となる電極を所定距離(L cm)離れて成膜されたものを用意しておき、その上から被測定物22の蒸着薄膜を所定の開口幅(W cm)を有するエリア規定用金属マスクを介して、所定の膜厚(t cm)を成膜する。この場合得られる電場E(V/cm)は、印加電圧(V)を電極間距離(L cm)で除して算出され、電流密度(A/cm<sup>2</sup>)は観測電流(A)を電流が流れる領域の断面積（この場合はW×t cm<sup>2</sup>）で除して算出される。この様にして得られた値から、前記のサンドイッチ構造の場合と同様に、比抵抗( $\Omega \cdot cm$ )を算出した。

【0064】図37に比抵抗の測定結果を示す。被測定物の種類は、ITO（透明電極材料）、 $V_2O_5$ （本発明における電荷発生層）、 $V_2O_5$ と $\alpha-NPD$ の共蒸着膜( $V_2O_5 : \alpha-NPD = 4 : 1, 1 : 1, 1 : 2$ の3種類のモル比）（本発明における電荷発生層）、 $V_2O_5$ と2-TNATAの共蒸着膜 [ $V_2O_5 : 2-TNATA = 4 : 1$ （モル比）、本発明における電荷発生層]、 $\alpha-NPD$ 、Csとバソクプロインの共蒸着膜 [Cs : バソクプロイン=1 : 1（モル比）、発光ユニット中の電子注入層]）、 $A1q$ （発光材料）である。ITO、 $V_2O_5$ と $\alpha-NPD$ の共蒸着膜、及び $V_2O_5$ と2-TNATAの共蒸着膜は、並置構造の比抵抗評価用素子で測定

(並置法) し、 $\alpha$ -NPD、Csとバソクプロインの共蒸着膜、Alq<sub>3</sub>は、サンドイッチ構造の比抵抗評価用素子で測定した(サンドイッチ法)。さらに $\alpha$ -NPDについては電極からの電荷注入をオーミック(ohmic)にするため、本発明の電荷発生層の組成である、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と $\alpha$ -NPDの混合膜を両電極に接する部分に50Åと薄く形成した上で、1000Åの厚さの $\alpha$ -NPDをサンドイッチして測定した。また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>については、並置構造とサンドイッチ構造の両方で測定し、測定法によらず略同一の比抵抗が得られることを確認した。

## 並置法

- ITO  $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $7.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
- ▲- (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $\alpha$ -NPD = 4 : 1) の共蒸着膜  $2.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$
- ◇- (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $\alpha$ -NPD = 1 : 1) の共蒸着膜  $3.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
- +- (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $\alpha$ -NPD = 1 : 2) の共蒸着膜  $2.9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
- (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 2-TNATA = 4 : 1) の共蒸着膜  $5.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$

## サンドイッチ法

- △- ITO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al  $2.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
- ▼- ITO/ $\alpha$ -NPD/Al  $1.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
- ITO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $\alpha$ -NPD (50Å) /  $\alpha$ -NPD (1000Å) / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :  $\alpha$ -NPD (50Å) / Al  $8.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
- ×- Al/Alq<sub>3</sub>/Al  $6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
- |- ITO/Cs : バソクプロイン/Al  $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と $\alpha$ -NPDの共蒸着膜の混合比(モル分率)と比抵抗の関係を図40のグラフに示した。この図に示される通り、本発明の電荷発生層は、両物質の混合によりそれぞれの物質が単独では示すことのない低い比抵抗を示し、この事実によっても電子移動に伴う酸化還元反応の存在(つまり電荷移動錯体の形成)が示唆されており、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の様な電子受容性物質をホール輸送性物質と適当な手法(積層、もしくは混合)で接触させて、該電荷発生層の比抵抗を本発明の限定範囲内で変化させることが可能であることが分かった。

【0065】本発明について上記実施形態を参考しつつ説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、改良の目的または本発明の思想の範囲内において改良または変更が可能である。

## 【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機EL

素子は、電極間に複数の発光ユニットを電気絶縁性の電荷発生層で仕切って配置することで、電流密度を低く保ったまま、従来の有機EL素子では実現し得なかった高輝度領域での長寿命素子を実現でき、素子作製時、特に複数の発光ユニット及び電荷発生層の成膜時に蒸着エリヤ規制のためのシャドーマスクの頻繁な交換や位置合わせを必要とせず、また、単純マトリクス構造のディスプレイの生産時においても、陰極ライン形成時に断線の危険を招くような操作を必要とせず、したがって、高い生産性を維持でき、高輝度、高寿命の有機EL素子を効率よく安定して提供することができる。また、照明を応用例とした場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となり、さらに、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、やはり、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を大きく低減出来るので、従来の素子では不可能と思われていた大面積単純マトリクス表示ディスプレイも実現可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

10 【図1】従来の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図2】本発明の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図3】本発明の素子における積層体型電荷発生層中の電荷移動錯体の形成と電圧印加時における電子及びホールの移動を示す説明図である。

【図4】本発明の素子における混合膜型電荷発生層中の電荷移動錯体の形成と電圧印加時における電子及びホールの移動を示す説明図である。

30 【図5】アリールアミン化合物と5酸化バナジウムの単独膜及び混合膜の吸収スペクトル図である。

【図6】2-TNATAと4F-TCNQの単独膜及び混合膜の吸収スペクトル図である。

【図7】 $\alpha$ -NPDと7酸化レニウムの単独膜及び混合膜の吸収スペクトル図である。

【図8】本発明の有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図9】基準例1で作製した有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

40 【図10】(a)は透明陽極電極がコートされたガラス基板を示す図であり、(b)は有機物成膜用金属マスクの構成を示す図であり、(c)は陰極成膜用金属マスクの構成を示す図であり、(d)は素子の構成を示す図である。

【図11】基準例2で作製した有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図12】基準例3で作製した有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図13】実施例1で作製した有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図 1 4】実施例 2 で作製した有機 E L 素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図 1 5】実施例 3 で作製した有機 E L 素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図 1 6】基準例 1、実施例 1 及び実施例 4 で作製した有機 E L 素子の発光スペクトル図である。

【図 1 7】基準例 2、基準例 3 及び実施例 3 で作製した有機 E L 素子の発光スペクトル図である。

【図 1 8】実施例 4 で作製した有機 E L 素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図 1 9】実施例 4 で作製した 3 種類の素子の発光スペクトル図である。

【図 2 0】実施例 5 で作製した 3 種類の素子の発光スペクトル図である。

【図 2 1】基準例 1、実施例 1 及び実施例 2 で作製した有機 E L 素子の輝度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 2】基準例 1、実施例 1 及び実施例 2 で作製した有機 E L 素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 3】基準例 1、実施例 1 及び実施例 2 で作製した有機 E L 素子の電流効率－電流密度特性を示すグラフである。

【図 2 4】基準例 2、基準例 3 及び実施例 3 で作製した有機 E L 素子の輝度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 5】基準例 2、基準例 3 及び実施例 3 で作製した有機 E L 素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 6】基準例 2、基準例 3 及び実施例 3 で作製した有機 E L 素子の電流効率－電流密度特性を示すグラフである。

【図 2 7】実施例 4 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の輝度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 8】実施例 4 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

【図 2 9】実施例 4 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の電流効率－電流密度特性を示すグラフである。

【図 3 0】実施例 5 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の輝度－電圧特性を示すグラフである。

【図 3 1】実施例 5 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

【図 3 2】実施例 5 で作製した 3 種類の有機 E L 素子の電流効率－電流密度特性を示すグラフである。

【図 3 3】サンドイッチ構造の比抵抗評価用素子の平面図である。

【図 3 4】サンドイッチ構造の比抵抗評価用素子の断面図である。

【図 3 5】並置構造の比抵抗評価用素子の平面図である。

【図 3 6】並置構造の比抵抗評価用素子の断面図であ

る。

【図 3 7】参考例で測定した比抵抗値を算出するための電場－電流密度特性を示すグラフである。

【図 3 8】(a) は、特願 2001-225847 号明細書に記載の有機 E L 素子の発光状態を示す写真であり、(b) は、この有機 E L 素子の積層構造を示す斜視図である。

【図 3 9】(a) は、本発明の実施例 3 で作製した有機 E L 素子の発光状態を示す写真であり、(b) は、この有機 E L 素子の積層構造を示す斜視図である。

【図 4 0】V<sub>O<sub>2</sub></sub> と α-N P D の共蒸着膜の混合比（モル分率）と比抵抗の関係を示すグラフである。

【図 4 1】実施例 6 に係る有機 E L 素子の積層構造を示す断面図である。

【図 4 2】実施例 6 及び従来型構造を有する比較素子の輝度－電圧特性を示すグラフである。

【図 4 3】実施例 6 及び従来型構造を有する比較素子の電流密度－電圧特性を示すグラフである。

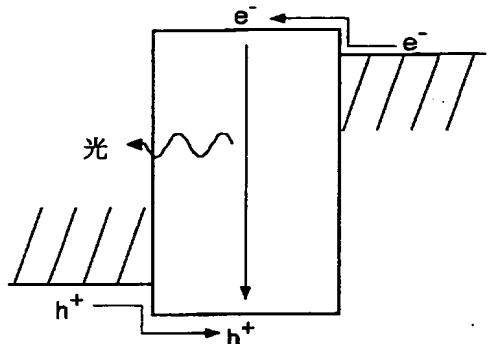
【図 4 4】実施例 6 及び従来型構造を有する比較素子の電流効率－電流密度特性を示すグラフである。

【図 4 5】実施例 6 及び従来型構造を有する比較素子の発光効率－輝度特性を示すグラフである。

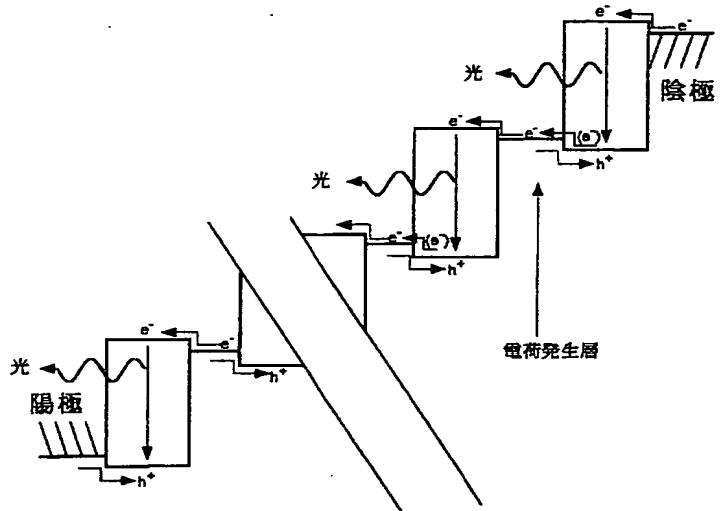
#### 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明陽極電極
- 3-1 発光ユニット
- 3-2 発光ユニット
- 3-n 発光ユニット
- 4-1 電荷発生層
- 30 4-2 電荷発生層
- 4-n 電荷発生層
- 5 陰極電極
- 6 ホール輸送層
- 7 発光層
- 8 電子注入層
- 9 ホール輸送層
- 10 発光層
- 11 電子注入層
- 12 ホール輸送層
- 40 13 発光層
- 14 電子注入層
- 15 透明基板
- 16 電極
- 17 電極
- 18 被測定物
- 19 基板
- 20 電極
- 21 電極
- 22 被測定物

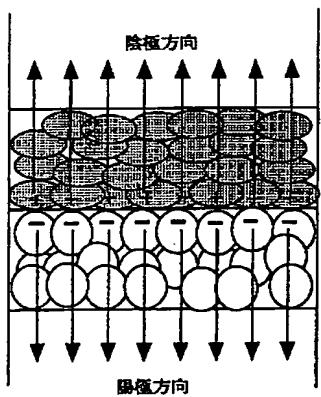
【図 1】



【図 2】



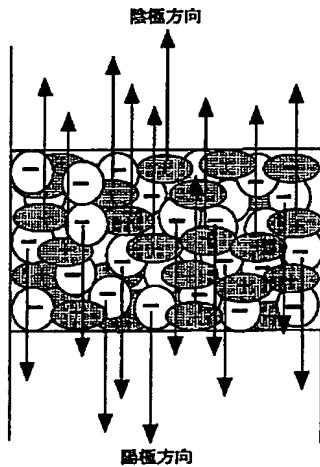
【図 3】



● アリールアミン化合物

○ アリールアミン化合物とともに電荷移動錯体を形成しうる物質

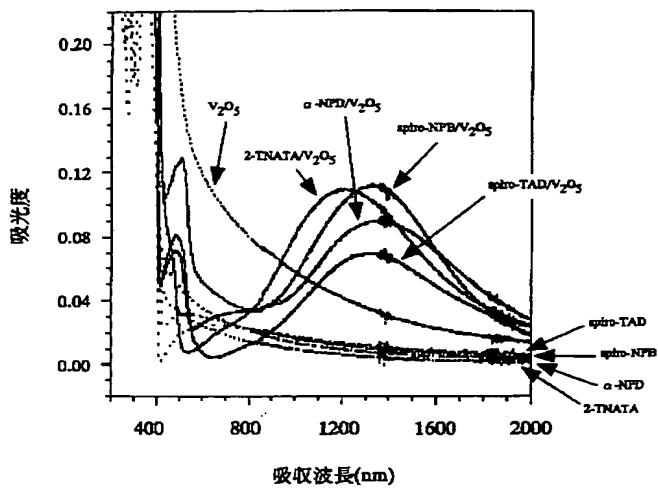
【図 4】



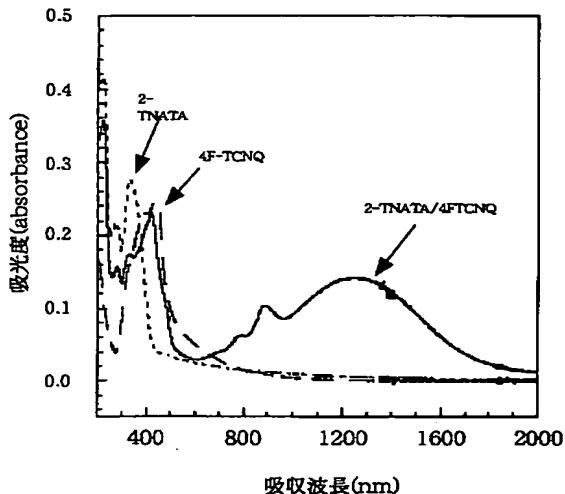
● アリールアミン化合物

○ アリールアミン化合物とともに電荷移動錯体を形成しうる物質

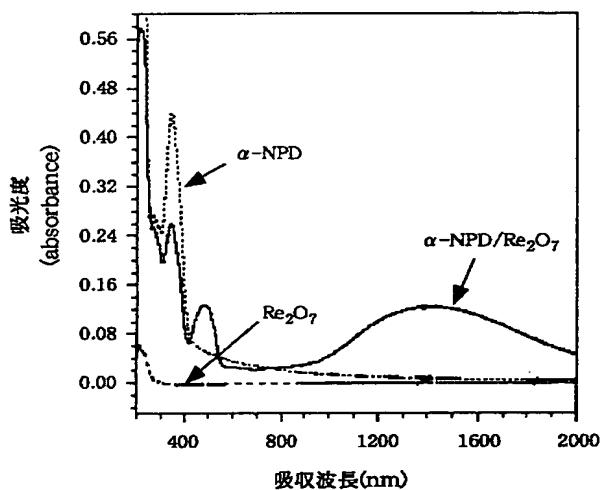
【図 5】



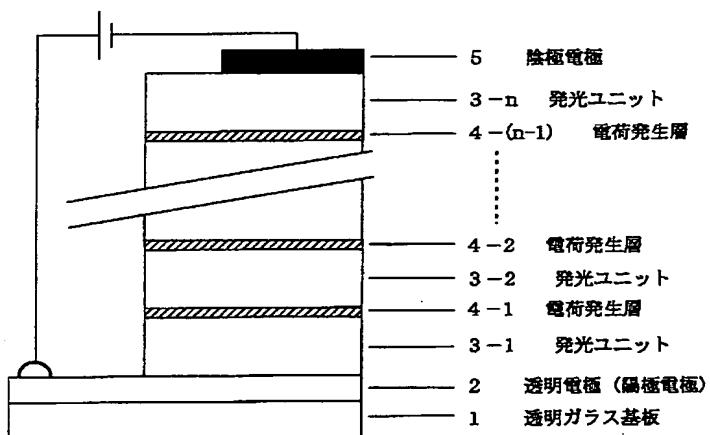
【図 6】



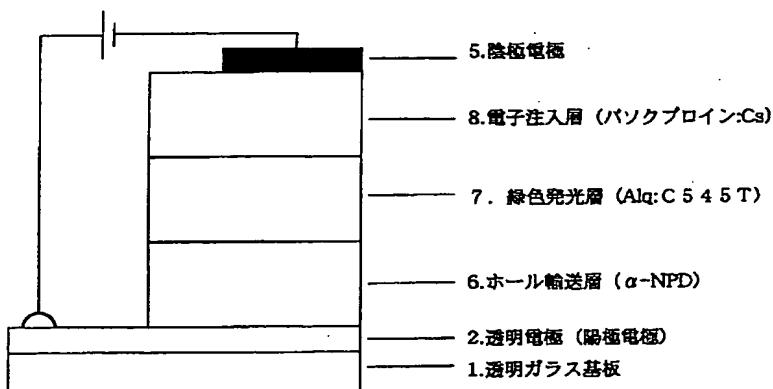
【図 7】



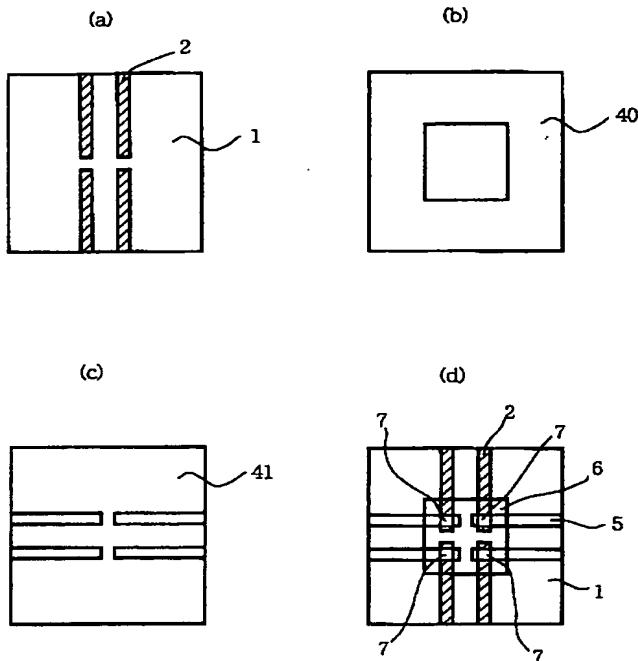
【図 8】



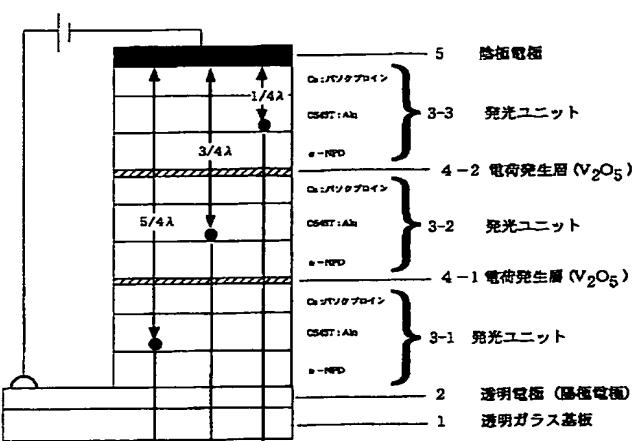
【図 9】



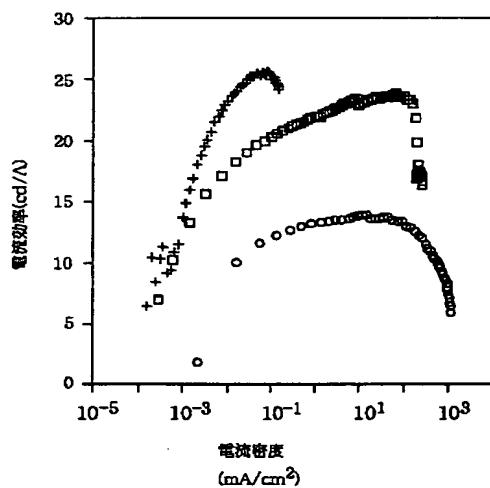
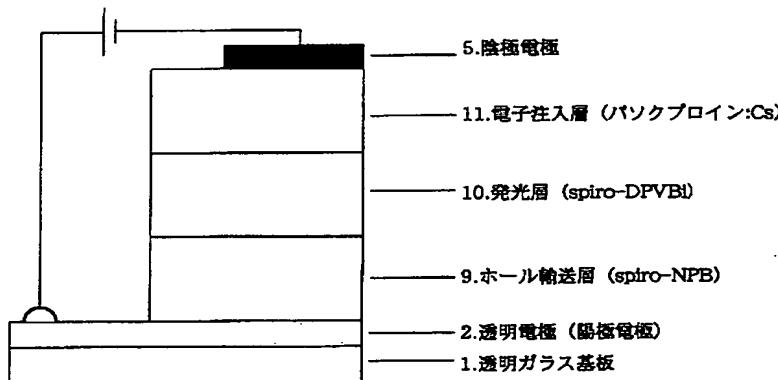
【図 10】



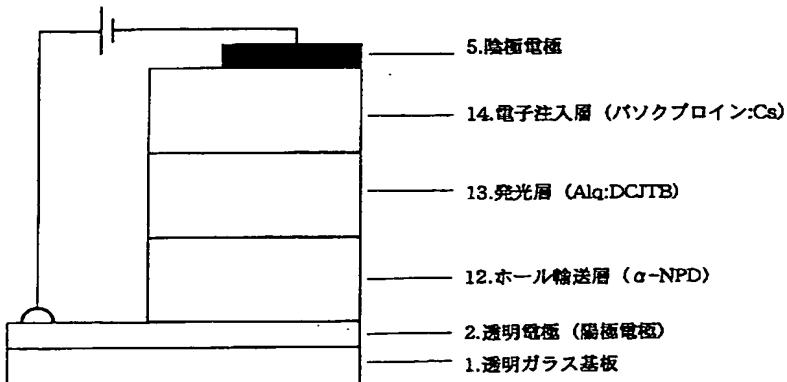
【図 18】



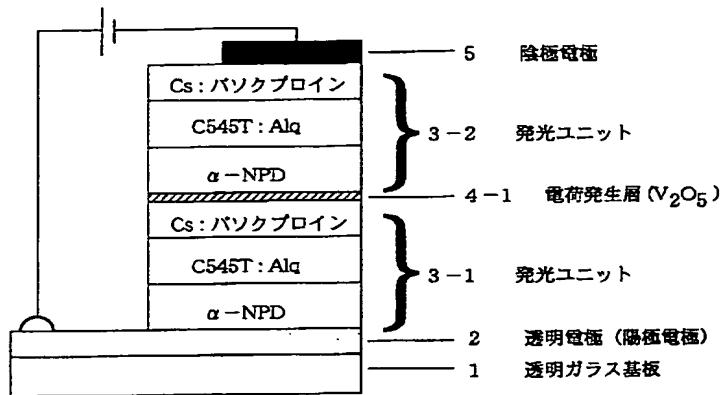
【図 11】



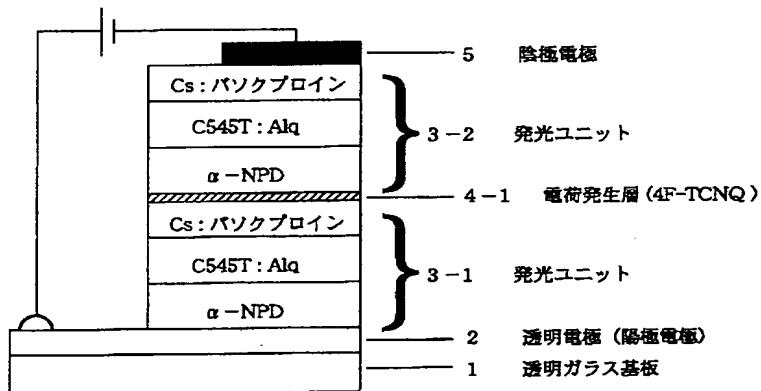
【図 12】



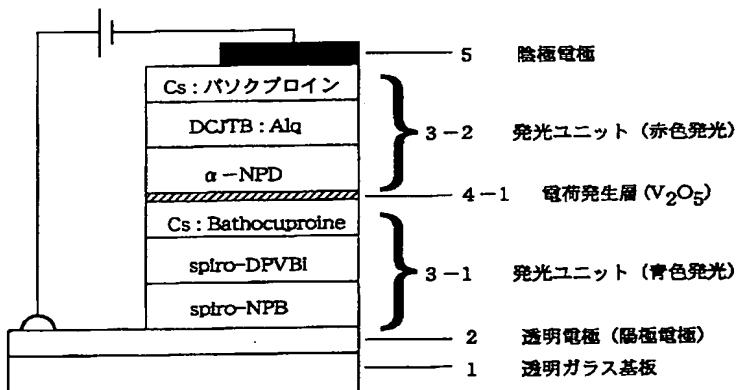
【図 1 3】



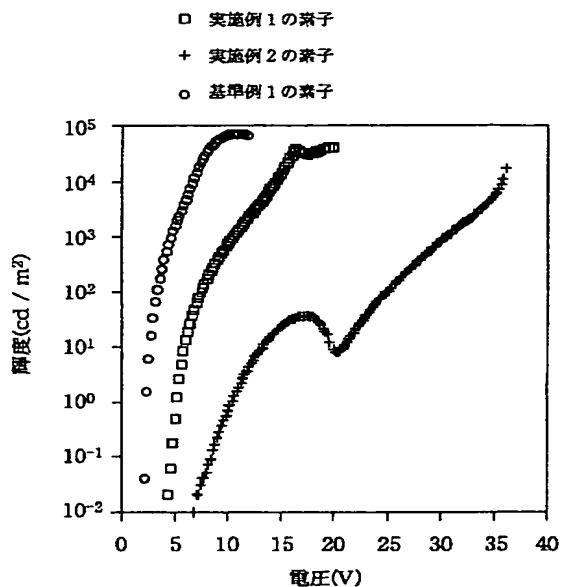
【図 1 4】



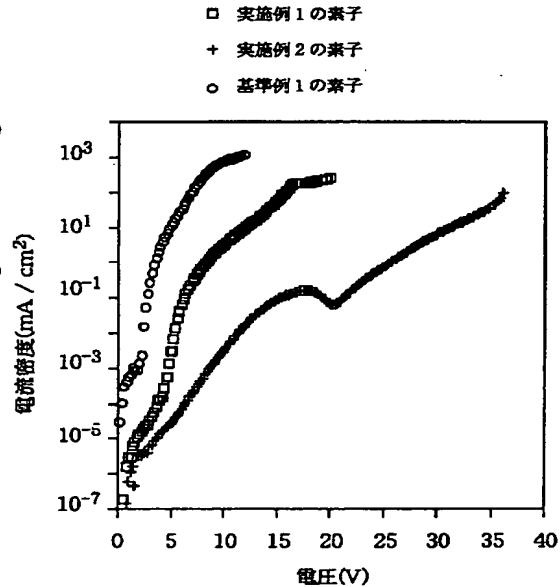
【図 1 5】



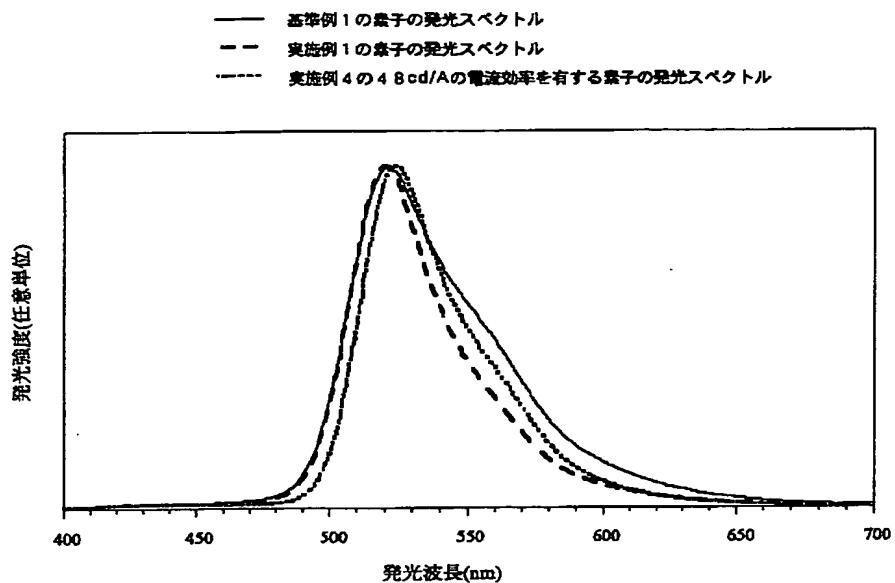
【図 2 1】



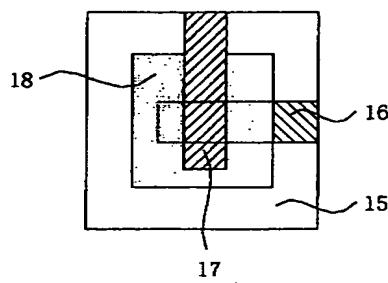
【図 2 2】



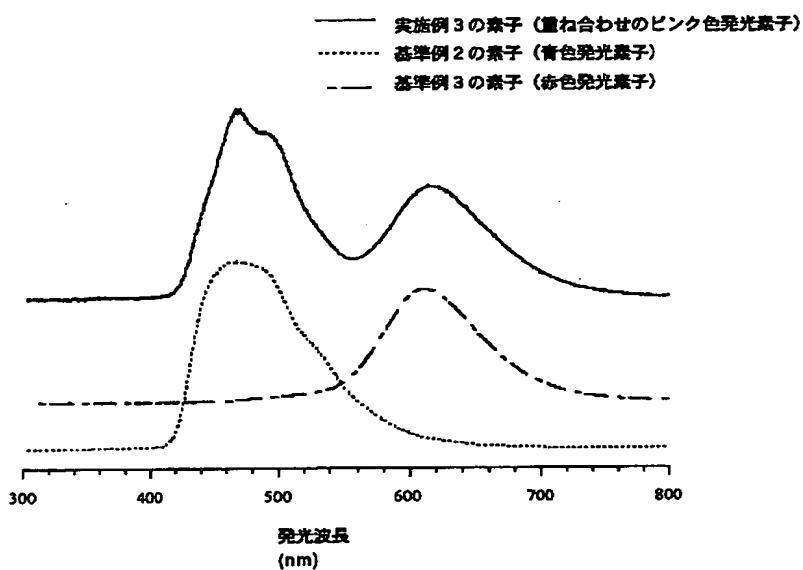
【図 16】



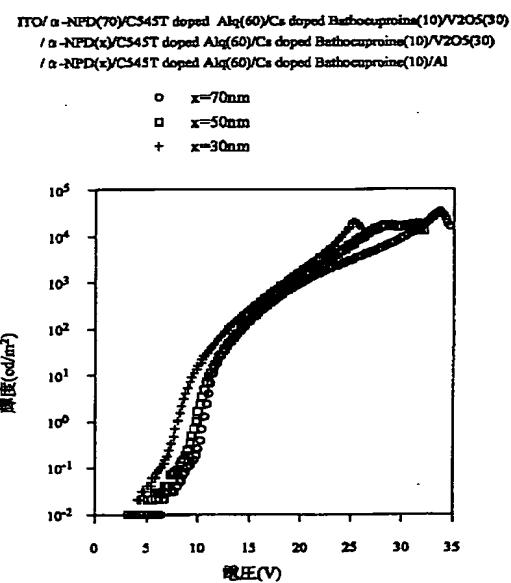
【図 33】



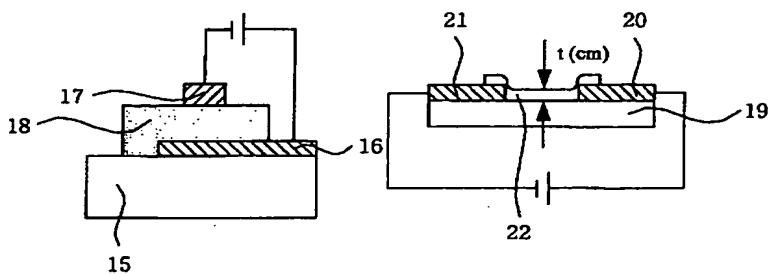
【図 17】



【図 27】

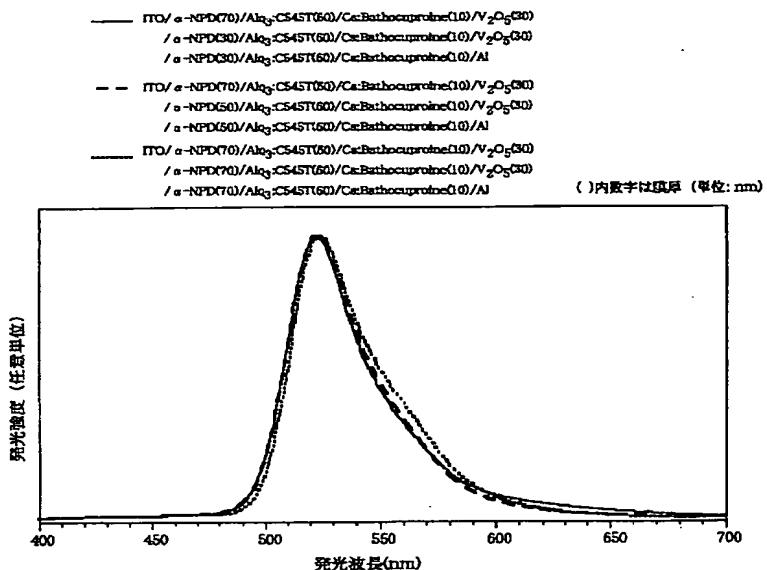


【図 34】

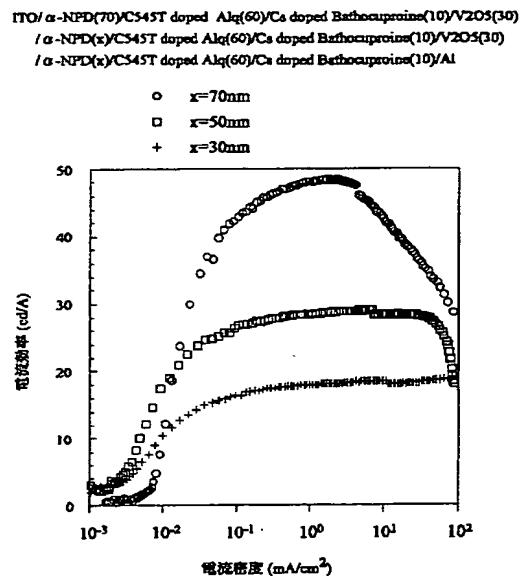


【図 36】

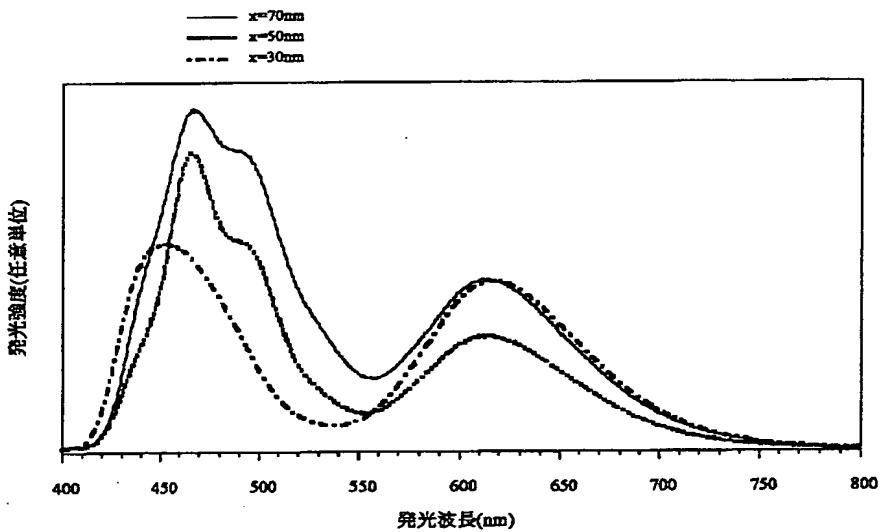
【図 19】



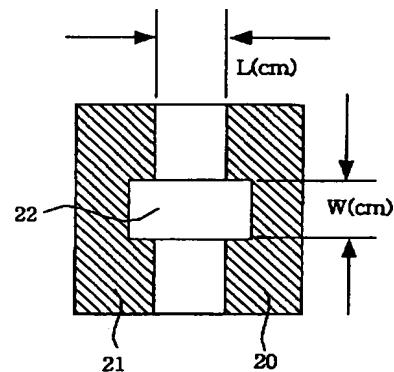
【図 29】



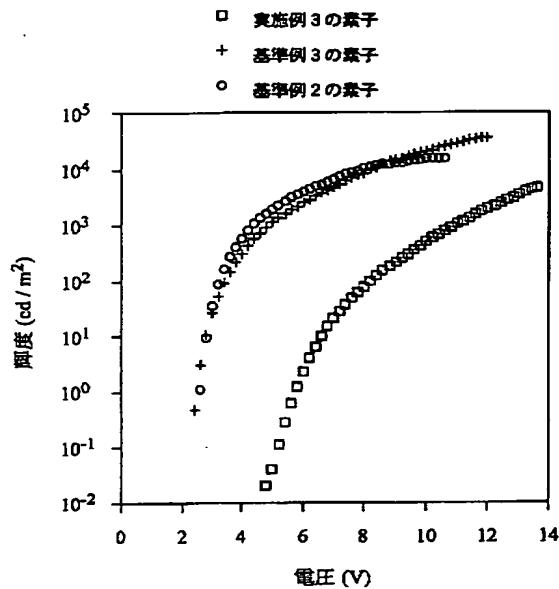
【図 20】



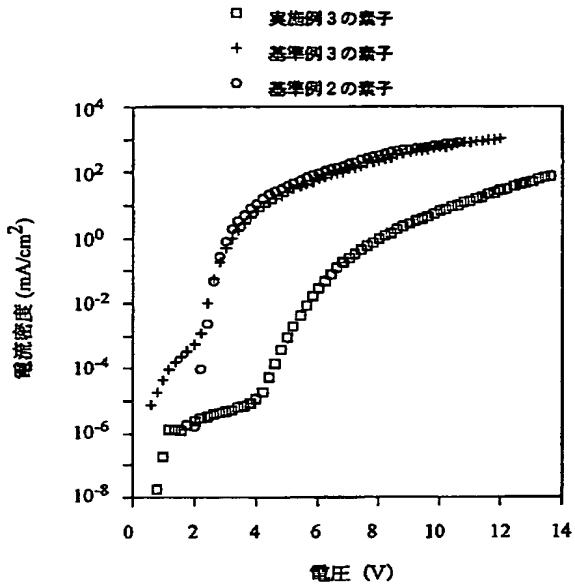
【図 35】



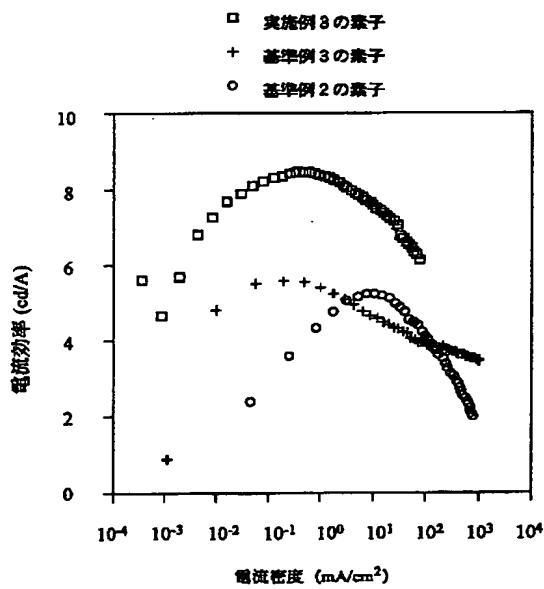
【図 24】



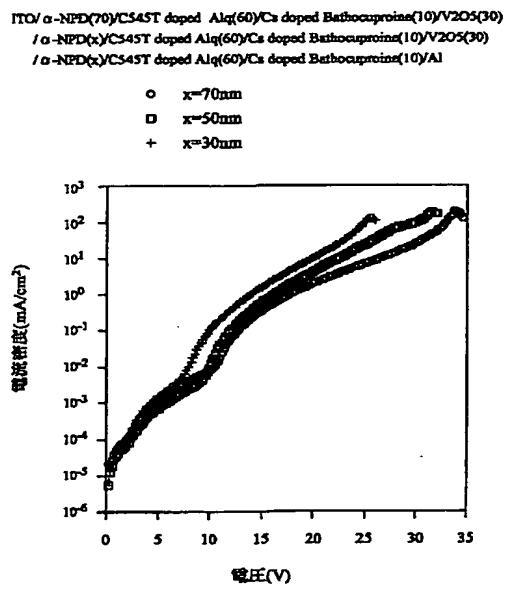
【図 25】



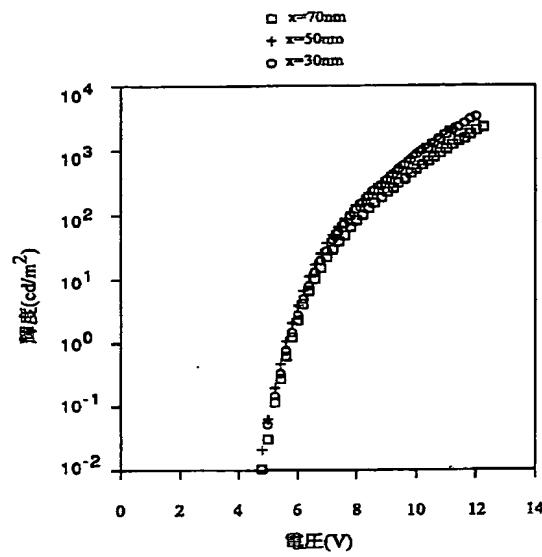
【図 26】



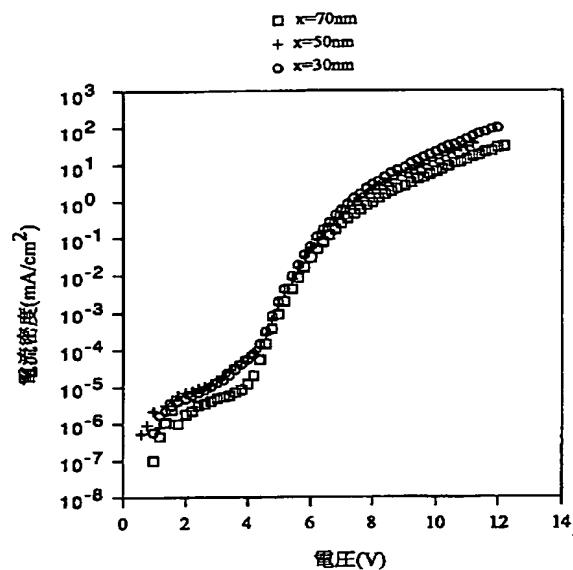
【図 28】



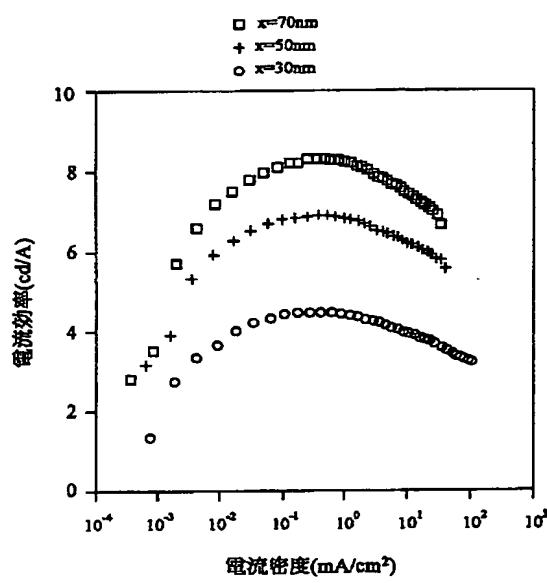
【図 3 0】



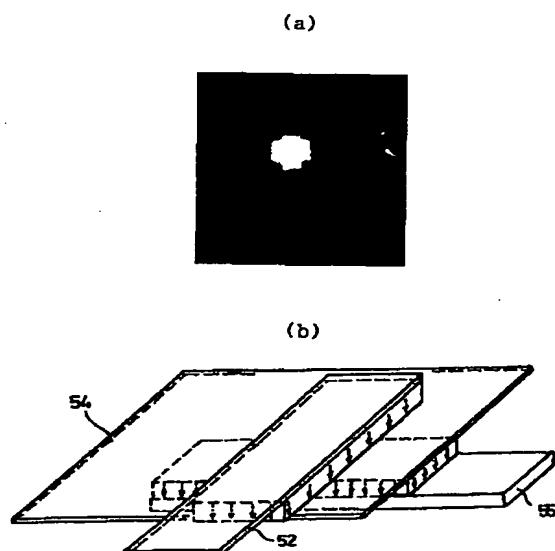
【図 3 1】



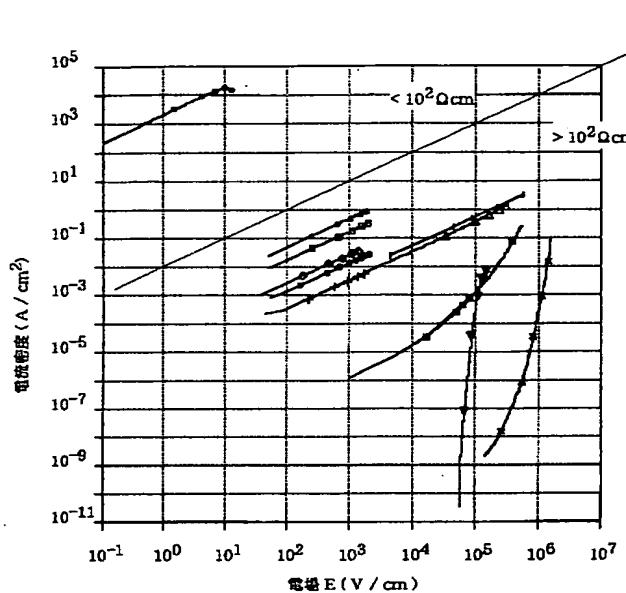
【図 3 2】



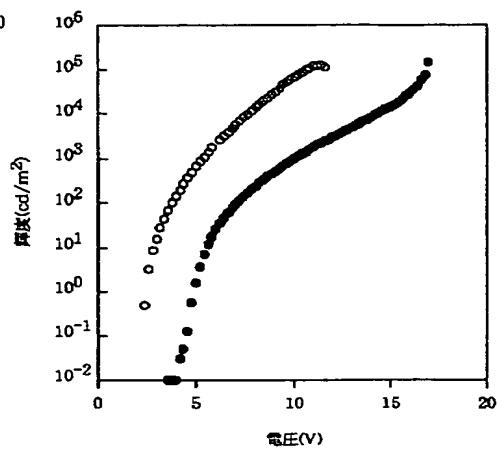
【図 3 8】



【図 3 7】

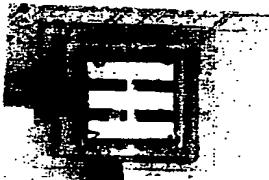


【図 4 2】

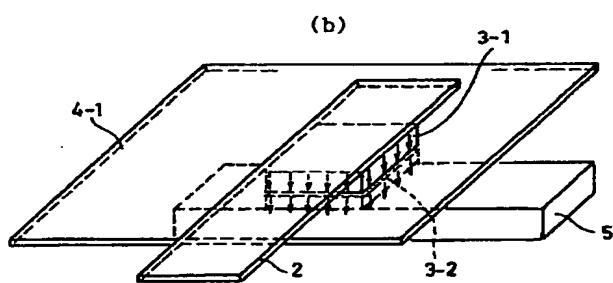


【図 3 9】

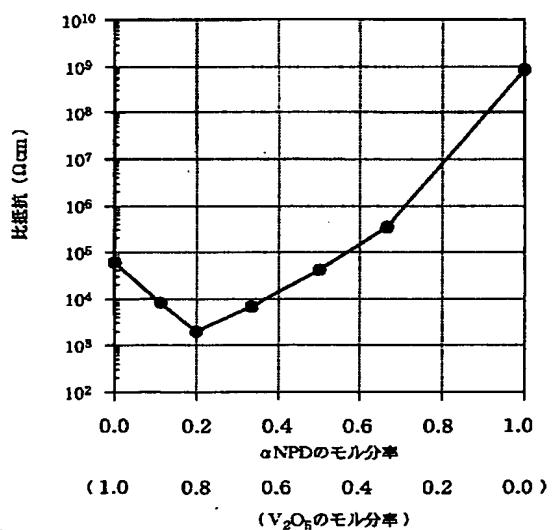
(a)



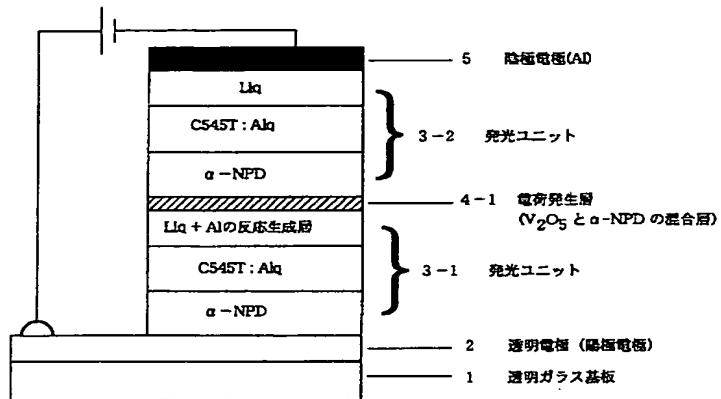
(b)



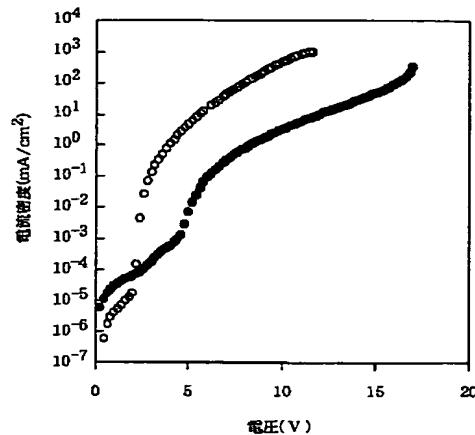
【図 4 0】



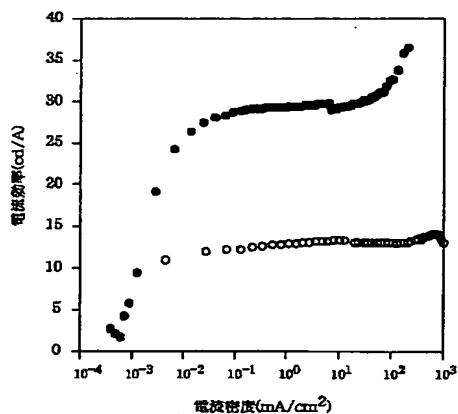
【図 4 1】



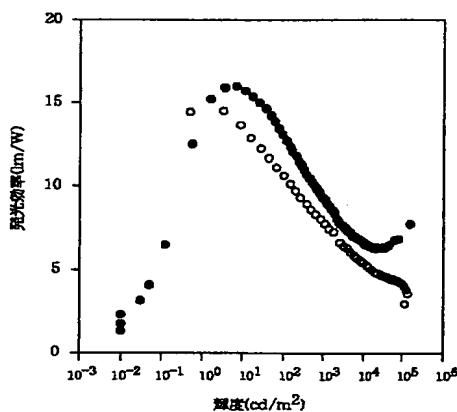
【図 4 3】



【図 4 4】



【図 4 5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 林 翼

神奈川県藤沢市桐原町 3番地 株式会社ア  
イムス内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB18 BA06 CC01

DA06 DB03 EA00 FA01